

**Mono-, bi- und polycyclische metallfreie
und metallierte Tetraaza(14)annulene
und ihre Vorstufen**

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Reinhardt Müller
aus Murnau/Obb.

1976



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Mono-, bi- und polycyclische metallfreie und metallierte Tetraaza(14)annulene und ihre Vorstufen

**Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin**

**vorgelegt von
Reinhardt Müller
aus Murnau/Obb.**



1. Gutachter: Professor Dr. D. Wöhrle
2. Gutachter: Professor Dr. G. Manecke

Tag der mündlichen Prüfung: 01. JULI 1976

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle, der diese Arbeit anregte und förderte. Ebenso möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Manecke für sein Interesse an dieser Arbeit und für seine freundliche Unterstützung danken.

Dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die gewährte finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Aufgabenstellung
2. Aza(14)annulene und andere Azacyclen
 - 2.1. Elektronische Strukturen von Aza(14)annulenen, Phthalocyaninen, Hemiporphyrzinen und Porphinen
 - 2.2. Redox-Katalytisches Verhalten von N_4 -Chelaten in der Brennstoffzelle
 - 2.3. N_4 -Chelate und andere Koordinationsverbindungen als aktive, reversible Sauerstoffträger
3. Metallfreie und metallierte mono-, bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene und ihre Vorstufen
 - 3.1. Aryleniminopropenale 3 und Aryleniminopropenal-Metallkomplexe 4
 - 3.2. Monocyclische Modellverbindungen
 - 3.2.1. Metallfreie Tetraaza(14)annulene 5
 - 3.2.2. Metallkomplexe 8 der monocyclischen Tetraaza(14)annulene 5
 - 3.3. Bi- und polycyclische Modellverbindungen
 - 3.3.1. Bi- und polycyclische metallfreie Tetraaza(14)annulene 6 und 7
 - 3.3.2. Metallierte bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene 9 und 10
4. Strukturauflärung
 - 4.1. Infrarotspektren der metallfreien und metallierten mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene und ihrer Vorstufen
 - 4.1.1. IR-Spektren der Aryleniminopropenale 3 und ihrer Kobalt-Komplexe 4
 - 4.1.2. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen metallfreien Tetraaza(14)annulene 5, 6 und 7 im Bereich $625 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
 - 4.1.3. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 8, 9 und 10 im Bereich $625 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
 - 4.1.4. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 8, 9 und 10 im Bereich $300 - 700 \text{ cm}^{-1}$

- 4.2. Massenspektren der metallfreien und metallierten mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene und ihrer Vorstufen
 - 4.2.1. Charakteristische Fragmente der Aryleniminopropenale 2 und der monocyclischen Tetraaza(14)annulene 5
 - 4.2.2. Charakteristische Fragmente der bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene 6a, b und 7a, b
- 4.3. Elektronenanregungsspektren
 - 4.3.1. Substitutionseffekte und Einfluß der Tetraaza(14)annulene als Chelatoren
 - 4.3.2. Veränderungen in den Elektronenanregungsspektren von Tetraaza(14)annulen -- Kobaltkomplexen in Gegenwart von Aminen
- 5. Thermostabilitäten
 - 5.1. Aufnahmebedingungen
 - 5.2. Versuchsergebnisse
 - 5.2.1. Thermostabilitäten der monocyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 8
 - 5.2.2. Thermostabilitäten der bicyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 9
 - 5.2.3. Thermostabilitäten der polycyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 10
 - 5.3. Diskussion der Meßergebnisse
 - 5.3.1. Gewichtsverluste im Temperaturbereich von 180 bis ca. 400 °C
 - 5.3.2. Die Thermostabilität in Abhängigkeit vom Zentralmetallatom und der Molekülstruktur
 - 5.3.2.1. Mono- und bicyclische Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe
 - 5.3.2.2. Biphenylverknüpfte und linearannelierte Polycyclen
- 6. Katalyse und kinetische Untersuchungen der Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon unter Verwendung mono-, bi- und polycyclischer Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe als sauerstoffaktivierende Agentien
 - 6.1. Versuchsdurchführung und -bedingungen
 - 6.2. Versuchsergebnisse
 - 6.3. Kinetik der Oxidationsreaktion
 - 6.3.1. Zeitabhängigkeit der Oxidationsreaktion bei 136 °C
 - 6.3.2. Temperatur-Zeit-Abhängigkeit

- 6.3.3. Diskussion der Versuchsergebnisse
- 7. Elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten
 - 7.1. Versuchsergebnisse
 - 7.1.1. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten
 - 7.1.2. Isotherme Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten
 - 7.1.3. Strom-Spannungs-Charakteristika
 - 7.2. Diskussion der Meßergebnisse
 - 7.2.1. Temperatur-Abhängigkeiten
 - 7.2.2. Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten und Strom-Spannungs-Charakteristika
- 8. Experimenteller Teil
 - 8.1. Vorstufen
 - 8.1.1. 3,3'-(1,2-Arylen-1,2-diimino)dipropenale 3a - g
 - 8.1.2. Kobaltkomplexe 4a - g der 3,3'-(1,2-Arylen-1,2-diimino)dipropenale 3
 - 8.2. Metallfreie mono-, bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene 5, 6 und 7
 - 8.2.1. Monocyclische Tetraaza(14)annulene 5a - i
 - 8.2.2. Bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene 6a,b und 7a,b
 - 8.3. Mono-, bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 8, 9 und 10
 - 8.3.1. Monocyclische Metallkomplexe 8a - u
 - 8.3.2. Bi- und polycyclische Metallkomplexe 9a - h und 10a - j
- 9. Zusammenfassung
 - 9.1. Synthesen
 - 9.2. Charakterisierung der Verbindungen
 - 9.3. Eigenschaften der Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe
- 10. Literaturverzeichnis

Die nach dem Literaturverzeichnis eingefügte Klapptafel enthält die Strukturen der Verbindungen 3 - 10.

Abkürzungen für häufig zitierte Begriffe und Verbindungen

SE	Struktureinheit
Kat.	Katalysator
TG	Thermogravimetrie
Pyr.	Pyridin
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
TAA	Tetraaza(14)annulen
TAA-Mt	Tetraaza(14)annulen-Metallkomplex
Pc	Phthalocyanin
M-Pc	Phthalocyanin-Metallkomplex
P	Porphin
M-P	Porphin-Metallkomplex
HP	Hemiporphyrizin
Mt-HP	Hemiporphyrizin-Metallkomplex
TPP	Tetraphenylporphin
Mt-TPP	Tetraphenylporphin-Metallkomplex
TDPe	Tetradithiacyclohexenotetraazaporphyrin
TMPP	Tetramethoxyphenylporphyrin

1. Einleitung und Aufgabenstellung

In den letzten Jahren hat die Zahl der Publikationen, die sich mit den Präparationsmethoden sowie mit den chemischen und physikalischen Eigenschaften von 13- bis 18-gliedrigen Aza-Makrocyclen ¹⁾ beschäftigen, stark zugenommen, wobei der Schwerpunkt des Interesses bei den Tetraaza(14)- und Oktaaza(14)-Annulenen und ihrer Metallkomplexe liegt ²⁻²⁵⁾. Soweit es sich um konjugiert cyclische Verbindungen handelt, wurde ihre Aromatizität untersucht und Vergleiche zwischen ihnen und den bereits seit langem bekannten Verbindungsklassen der Porphine (P), Hemiporphyrazine (HP) und Phthalocyanine (Pc) und deren Metallchelate vorgenommen ²⁶⁻³⁵⁾, deren innere Ringstrukturen als (16)- bzw. (18)-Azaannulenenanaloge aufzufassen sind ^{1,17,19,23,36,37)}.

Dibenzotetraaza(14)annulen-Metallkomplexe (TAA-Mt) der Verbindungsklasse 8a-d (s.a. Klapptafel hinten) haben in zweifacher Hinsicht technisches Interesse geweckt ^{38 - 41)}. Aufgrund seiner Farb- und Lichteinheitlichkeit sowie auch seiner beachtlichen Thermostabilität findet das TAA-Ni (8b) als Pigmentfarbstoff Verwendung, wie es bei Phthalocyanin-Metallkomplexen (Pc-Mt) schon längere Zeit üblich ist ^{42,49)}. Zum anderen zeichnet sich das TAA-Co (8c) durch hohe Aktivitäten hinsichtlich einer elektrokatalytischen Sauerstoffreduktion in der Brennstoffzelle aus ^{41,43,44)}.

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit umfaßte zwei Schwerpunkte:

1.) Es sollten neue monocyclische, symmetrisch und erstmals auch unsymmetrisch arenannulierte Tetraaza(14)annulene (TAA) sowie deren Metallkomplexe mit Kupfer, Kobalt, Nickel und Eisen als Zentralmetallatome dargestellt werden einschließlich der zur Annulenenringbildung wichtigen Vorstufen. Die bei der Präparation der monocyclischen Modellverbindungen, insbesondere der unsymmetrisch arensubstituierten TAA, beschrittenen Synthesewege sollten auf die Darstellung der bisher nicht bekannten bi- und polycyclischen TAA und TAA-Mt übertragen werden.

2.) Die synthetisierten Metallkomplexe der mono-, bi- und

polycyclischen TAA sollten auf ihre Eigenschaften als organische Halbleiter (Gleichstromdunkelleitfähigkeiten), als sauerstoffaktivierende Katalysatoren zur Oxidation organischer Substrate am Beispiel Äthylbenzol/Acetophenon und als Thermostabile untersucht werden. Die Resultate sollten, soweit es möglich und sinnvoll erschien, mit denen aus Arbeiten über Phthalocyanine, Porphine und Hemiporphyrazine verglichen und diskutiert werden.

Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits an anderer Stelle referiert^(45,48); weitere Publikationen sind in Kürze zu erwarten^(46,47).

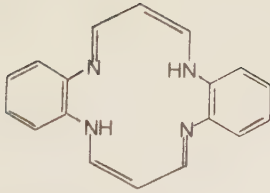
Im folgenden Kapitel wird ein kurzer Abriß über Aza(14)annulene sowie andere Azaannulene gegeben, um eine Einordnung der Versuchsergebnisse zu ermöglichen.

2. Aza(14)annulene und andere Azacyclen

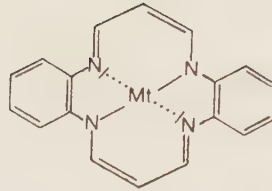
Die im folgenden hauptsächlich zitierten Aza-Makrocyclen sind in Abb. 1 enthalten.

2.1. Elektronische Strukturen von Aza(14)annulenen, Phthalocyaninen, Hemiporphyrainen und Porphinen

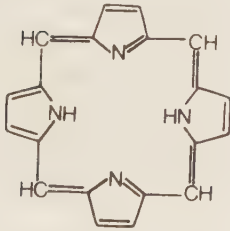
Das metallfreie TAA ist wie seine Cu-, Ni-, Co- und Fe-Komplexe streng planar gebaut und kristallisiert pseudo-orthorhombisch in Schichten, wobei die Elementarzelle acht gegeneinander versetzt gestapelte Moleküle enthält⁽²⁾. Das TAA ist jedoch gemäß der Hückel-Regel ($4n+2$) kein Aromat. Unter Einbeziehung der nichtbindenden Elektronen-Paare zweier N-Atome läßt sich für das TAA (Abb. 2, F1 - F4) sowie auch für die TAA-Mt (Abb. 2, F5 - F7) nur ein konjugiertes 16- π -Elektronensystem formulieren. Die Hückel-Regel wird auch dann nicht erfüllt, bezöge man die π -Elektronen der annelierten Aromaten- und Heteroaromatengruppen in die TAA- und TAA-Mt-Resonanzstrukturen vollständig mit ein. Erst durch anodische Oxidation der TAA-Mt resultiert ein 14- π -Elektronen-System⁽⁴³⁾ (Abb. 2, F8).



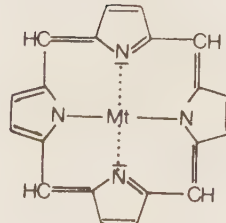
Tetraaza[14]annulen (TAA)



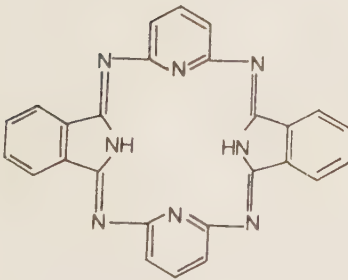
TAA - Mt



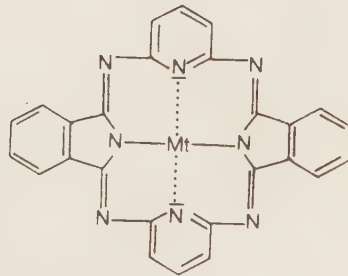
Porphin (P)



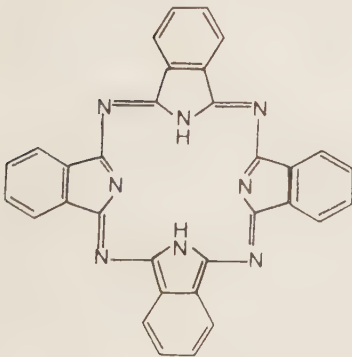
Mt - P



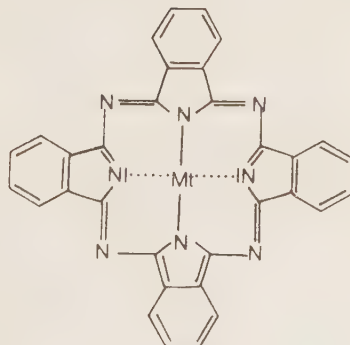
Hemiporphyrizin (HP)



Mt-HP



Phthalocyanin (Pc)



Mt-Pc

Die "Template"-Tetraaza(14)annulene und ihre Neutralkomplexe^{8,23,24)} genügen der Hückel-Regel ebenfalls nicht, da auch sie sich nur durch 16- π -Systeme formulieren lassen.

Dieser Sachverhalt wird in Kapitel 4.3. (Elektronenanregungsspektren) näher behandelt, denn er hat Konsequenzen im Hinblick auf die Dunkelleitfähigkeiten (Kapitel 7).

Die Planarität konjugierter Aza(14)annulen-Metallkomplexe wurde mit einer durch die Koordination bedingten Bildung sterisch günstig kombinierter, die Aza(14)cyclen aufteilender "kondensierter" Fünf- und Sechs-Ringe erklärt^{18,23)}. Diese Interpretation mag für die Metallchelate zutreffend sein, sie kann jedoch nicht zur Diskussion der experimentell gefundenen Planarität des metallfreien nichtaromatischen TAA herangezogen werden, für die hier keine Erklärung gegeben werden kann.

Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Größe der "Koordinationslöcher" von Tetraaza(12)- bis -(16)-annulenen, den Metall-Stickstoffbindungsängen und den Abweichungen von der Molekülplanarität ergaben, daß bei Tetraaza(14)- und -(16)-annulenen keine Abweichungen von der Planarität festzustellen waren, während bei Tetraaza(12)- und -(15)-annulenen die größten Abweichungen auftraten⁵⁰⁾.

Metallfreie und metallierte Porphine (P) und Phthalocyanine (Pc) sind ebenfalls planare oder zumindest nahezu planare Makrocyclen, deren innere Ringsysteme als 16-gliedrige Azaannulenanaloge aufgefaßt werden können^{1,36,37)}. Betrachtet man für das Porphin und das Phthalocyanin die Zahl der konjugierten, auf die Aza(16)annulenenringe beschränkten π -Elektronen unter Einbeziehung der beiden nichtbindenden Elektronenpaare der N-H-Gruppen, so ergäbe das ein 16- π -Elektronen-System, das die Hückel-Regel nicht erfüllt. Dasselbe gälte auch für die Metallkomplexe Mt-P und Mt-Pc. Magnetische Messungen, Kristallstrukturanalysen und Elektronendichtmessungen wiesen jedoch eindeutig auf den stark aromatischen Charakter^{36,37)} der Mt-P und Mt-Pc hin, der nur dadurch erreicht werden kann, daß periphere Ringsegmente, die den Pyrrolringen zugehörig sind, in das π -Elektronen-System einbezogen werden.

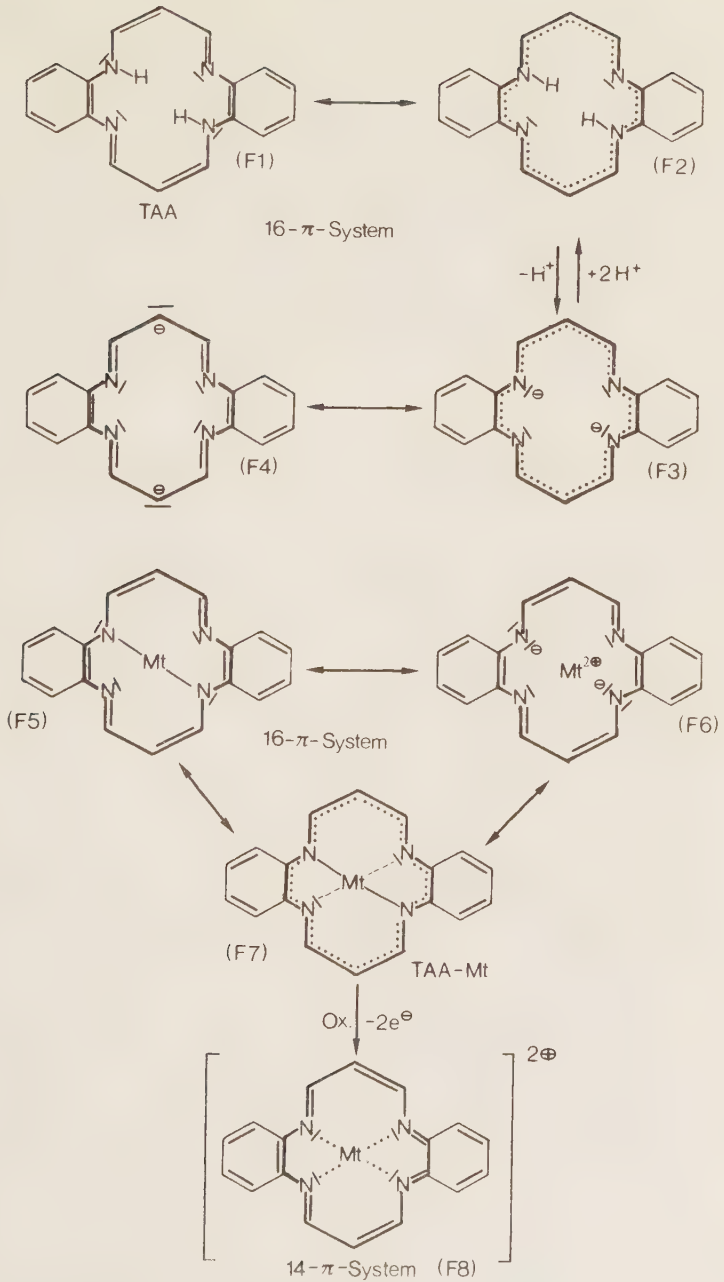


Abb. 2 Elektronenresonanzstrukturen von TAA und TAA-Mt

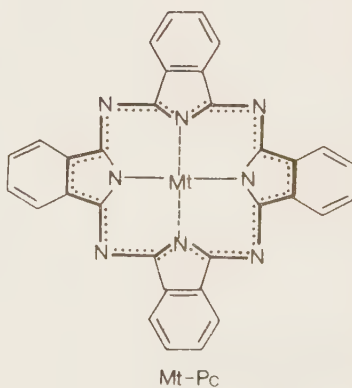
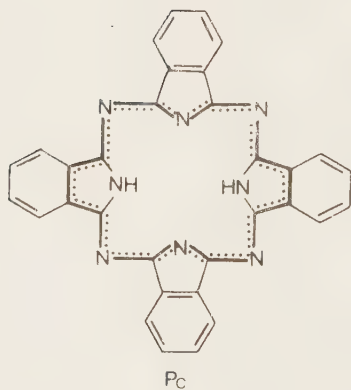
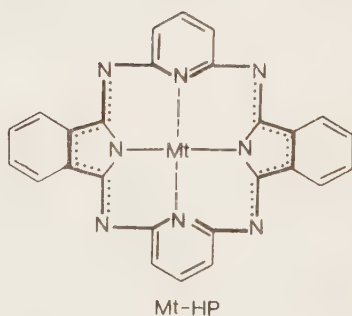
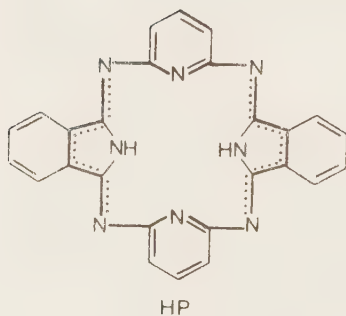
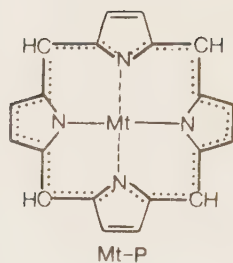
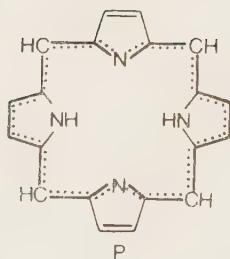


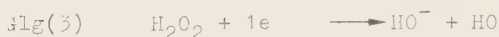
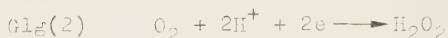
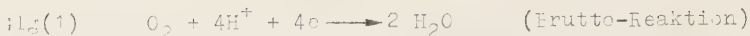
Abb. Resonanzstrukturen von Porphyrin (P), Hemiporphyr-
azin (HP), Phthalocyanin (Pc) und ihrer Metall-
komplexe

Im Hemiporphyrizin (HP) und seinen Metallkomplexen (Mt-HP) wird der Ringstrom durch die N-Atome der Pyridinringe stark gestört. Hinzu kommt, daß aufgrund der zu geringen Basizität der N-Atome des Pyridins die H-Atome der N-H-Gruppen des Pyrrols im Gegensatz zu Pc und P beim HP lokalisiert bleiben. Die gegenseitige sterische Hinderung dieser H-Atome hat ein Herausdrehen der Pyrrol-Segmente aus der Molekülebene und damit Nichtplanarität des HP zur Folge. Die resultierende Mesonerieenergie ist zu niedrig, um Planarität erzwingen zu können. Wie Abb. 3 zeigt, lassen sich für Pc und P zwanglos die Hückel-Regel erfüllende $18-\pi$ -Elektronensysteme formulieren, für HP jedoch nicht.

2.2. Redox-Katalytisches Verhalten von N_4 -Chelaten in der Brennstoffzelle

Bei den technisch einsetzbaren elektrochemischen Brennstoffzellen wird auf der Kathodenseite Sauerstoff reduziert. Dabei muß bei Verwendung gasförmigen Sauerstoffs eine poröse Gasdiffusionselektrode eingesetzt werden, die selbst bei kleinen bis mittleren Stromdichten hohe Überspannungen mit der Konsequenz aufbaut, daß nur ein kleiner Teil der freien Reaktionsenthalpie nutzbar ist. Zur Verminderung der Überspannungen wurden früher nur Platin-Verbindungen als Redoxkatalysatoren zur Sauerstoffaktivierung verwendet. In den letzten Jahren wird die Verwendung von erfolgversprechenderen und billigeren N_4 -Metallkomplexen beschrieben. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von F. BECK ^{41,43)}, H. JAHNKE, M. SCHÖNBORN und G. ZIMMERMANN durchgeführt, die im folgenden kurz skizziert seien.

Die Sauerstoffreduktion (Glg(1)) verläuft über mehrere, teilweise noch ungeklärte Zwischenschritte, an deren Anfang auf jeden Fall die Bildung von H_2O_2 (Glg(2)) steht. Diese hat sich als Ursache der hohen Überspannungen erwiesen, da zur weiteren Reduktion zuerst die Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen im H_2O_2 aufgespalten werden müssen (Glg(3)).

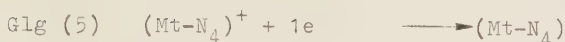
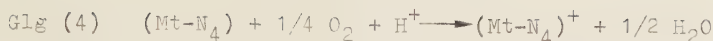


Diese durch H_2O_2 verursachte Reaktionshemmung mit der Folge hoher Durchtrittspotentiale und großer Überspannungen verhinderte leider einen quantitativen Vergleich der Katalyseaktivitäten und Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Zersetzung von H_2O_2 durch N_4 -Chelate mit den Verhältnissen an der Sauerstoffdiffusionselektrode.

Die Bestimmung der Sauerstoffaktivitäten von Mt-Pc und TAA-Mt erfolgte durch polarographische bzw. voltametrische Messungen (Quecksilber-Tropfelektrode bzw. rotierende Goldscheibenelektrode; in 85 - 96 %iger H_2SO_4 -Lösung) der Reduktions- und Oxidationspotentiale sowohl bei Abwesenheit von Sauerstoff als auch in sauerstoffgesättigten Lösungen. Die jeweiligen Halbstufenpotentiale der anodischen Oxidation im O_2 -freien Medium ließen für die Mt-Pc mehrere Einelektronenabgabeschritte pro Komplex und für die TAA-Mt Mehrelektronenschritte erkennen, während im O_2 -gesättigten Milieu die Chelate irreversibel oxidiert wurden.

Bei der Reduktion der Mt-Pc an der Gasdiffusionskathode waren bei Abwesenheit von Sauerstoff außer eines ersten Einelektronenaufnahmeschrittes, der auf der Reduktion des Zentralmetallatoms beruhte, Mehrelektronenstufen zu verzeichnen, die Reduktionen im Phthalocyanin-Ring zugeordnet werden konnten. TAA-Mt wiesen keine spezifischen Halbstufenpotentiale auf. In Gegenwart von Sauerstoff veränderten ausschließlich das monocyclische Fe-Pc und das TAA-Co die Reduktionspotentiale in Richtung positiverer Werte, was eindeutig auf eine katalytisch gesteuerte Reduktion des Sauerstoffs durch diese beiden Verbindungen schließen ließ.

Hinsichtlich des Mechanismus dürften die koordinativ gebundenen Metalle die eigentlichen Reaktivitätszentren darstellen, die unter Bindung molekularen Sauerstoffes im ersten Reaktionsschritt einer Oxidation (Glg(4)) unterliegen, im zweiten Schritt nach Abspaltung des Sauerstoffreduktionsproduktes aber wieder reduziert werden (Glg(5)).



Mit Hilfe der cyclischen Voltametrie wurden beide Katalysatorsysteme auf ihre Reversibilität und ihre Dauerbelastbarkeit geprüft, wobei sich zeigte, daß sie unter den gewählten Reaktionsbedingungen Dauerbelastungen nicht standhielten und irreversibel in die besser H₂O-löslichen oxidierten Formen überführt wurden (s. Abb. 2, Dikation des TAA-Co).

JAHNKE, SCHÖNBORN und ZIMMERMANN ⁴⁴⁾ untersuchten die kathodischen Sauerstoffaktivitäten verschiedener N₄-Komplexe in Abhängigkeit vom Typ des makrocyclischen Chelators (Abb. 4) und vom Zentralmetallatom (Abb. 5) anhand von Strom-Spannungscharakteristika.

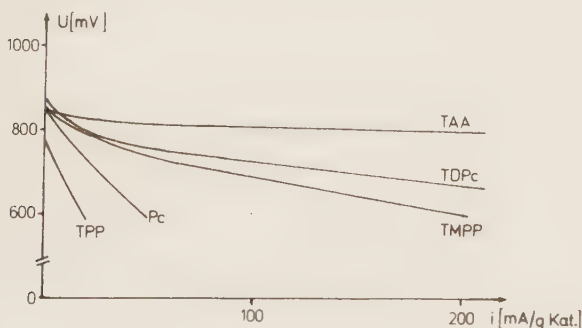


Abb. 4 Strom-Spannungs-Charakteristika $U \text{ [mV]} = f(i \text{ [mA/mg Katalysator]})$ zum Einfluß verschiedener makrocyclischer Chelatoren auf die Sauerstoffaktivität bei gleichem Zentralatom (Co)

Die dabei bezüglich der TAA gefundenen Abhängigkeiten der kathodischen Redox-Aktivitäten vom Zentralmetallatom sind besonders interessant, da sich auch beim Einsatz von TAA-Co und TAA-Cu als sauerstoffaktivierende Katalysatoren bei der Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon das TAA-Co als das

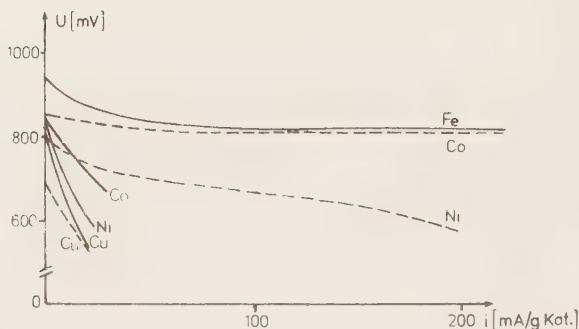


Abb. 5 Einfluß des Zentralatoms auf die Sauerstoffaktivität bei Verwendung von monomerem Phthalocyanin (—) und Tetraaza(14)annulen (---) als Katalysatoren

effektivere erwies (s.a. Kap. 6).

Es ist außerdem bemerkenswert, daß ausschließlich das TAA-Co in der Lage ist, andere Brennstoffe als Sauerstoff, etwa Ameisensäure, Oxalsäure oder Hydrazin anodisch zu oxidieren, während das TAA-Co teilweise einer mit der Versuchsdauer zunehmenden irreversiblen Oxidation unterliegt (s.a. Abb. 2).

In diesem Zusammenhang wurden auch Versuche mit einem "polymeren" TAA-Co beschrieben, das bei der anodischen Ameisensäureoxidation schlechtere Ergebnisse brachte als das monocyclische TAA-Co. Dieses "Polymere" ist bis heute von den entsprechenden Arbeitsgruppen ^{2,41,44} nicht beschrieben worden. Sollte es sich jedoch um eine Verbindung analog 10f handeln, so deckte sich dieses Ergebnis durchaus mit den in Kapitel 6 vorgestellten Versuchsergebnissen.

2.3. N₄-Chelate und andere Koordinationsverbindungen als aktive, reversible Sauerstoffträger

In den letzten Jahren wurden eine Reihe von quadratisch-planaren N₄-Chelaten wie Porphine⁵⁵⁾, Phthalocyanine^{51 - 54, 57)} sowie Komplexe Schiff'scher Basen^{51,54)} oder Aminosäuren bzw. bifunktionaler Amine^{51,56)} mit Cu, Ni, Co, Fe und Mn als Zentralmetallatome gefunden, die unter bestimmten Voraussetzungen molekularen Sauerstoff reversibel zu binden und zu aktivieren vermögen.

Eine koordinative Bindung und anschließende Aktivierung von O₂, sei es an der Oberfläche der in den verwendeten Reaktionsmedien unlöslichen Komplexe (bei der heterogenen Katalyse), sei es bei den gelösten Chelaten (homogene Katalyse), war nur in Gegenwart von Basen wie Ammoniak, Imidazol, Pyridin usw. möglich, die in einem vorgelagerten Reaktionsschritt durch ihre Anlagerung an das Zentralmetallatom die quadratisch-planaren Komplexe in quadratisch-pyramidale überführten und damit erst die Belegung der sechsten Koordinationsstelle durch je ein Sauerstoffmolekül zum aktiven Oktaeder-Komplex ermöglichten⁵¹⁾. Diese oktaedrische "Trans-Koordination" als Voraussetzung des Aktivierungsvermögens konnte bei der katalytischen Zersetzung von H₂O₂ ebenso beobachtet werden wie auch bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Oxidationen von Äthylbenzol zu Acetophenon unter Verwendung sauerstoffaktivierender TAA-Mt-Komplexe (s.a. Kap. 6).

1. Metallfreie und metallierte mono-, di- und poly-
amminotetraaza(14)annulene und ihre Derivate

Die von HILLER et al. ²⁾ durchgeführte direkte Umsetzung von o-Phenylendiamin mit Propinal ⁵⁹⁾ zum symmetrisch benzoannelierten Dihydrodibenzotetraaza(14)annulen (5a) führte stets über das intermediär auftretende 3,3'-(1,2-Phenyl-1,2-diimino)dipropenal (3a). In den Kapiteln 3.2.1. und 3.3.1. werden alle analogen Umsetzungen von o-Di- und -tetraaminen 2 mit Propinal zu TAA durch die Methode A beschrieben.

Kapitel 3.1. umfaßt die Synthese neuer Aryleniminopropenale 3 und ihrer Kobaltchelate 4. Die Verbindungen 3 wurden zur Darstellung der symmetrisch und hauptsächlich der unsymmetrisch arensubstituierten TAA 5,6 sowie auch zur Präparation des Polycyclus 7a (Kap. 3.2.1. und 3.3.1.) eingesetzt. Dazu wurden die Amine 2 entweder mit den als Festsubstanzen isolierten Aryleniminopropenale 3 kondensiert oder im Rahmen eines Eintopfverfahrens mit den Lösungen zuvor frisch hergestellter, aber nicht isolierter Verbindungen 3 umgesetzt (durch die Methoden B, B1, B2 und C beschrieben).

Darüber hinaus wurden 3 und 4 zur spektroskopischen Diskussion der TAA und TAA-Mt (Kap. 4) herangezogen.

Zur Darstellung der Metallkomplexe 8, 9 und 10 wurden die Methoden A zu D und B zu E erweitert (Kap. 3.2.2. und 3.3.2.).

Neben den Umsetzungen von Aminen 2 mit Propinal (1a) wurden "Template"-Reaktionen ^{10,23,24)} von Acetylaceton (1b) mit 2 in Gegenwart von Metallsalzen durchgeführt. Die dabei entstandenen Verbindungen wurden im weiteren Text als "Template"-TAA-Mt ("Template"-Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe) bezeichnet.

3.1. Aryleniminopropenale 3 und Aryleniminopropenal- Metallkomplexe 4

Die 3,3'-(1,2-Arylen-1,2-diimino)dipropenale 3a-g wurden durch Umsetzung verschiedener aromatischer und heteroaromatischer o-Diamine 2 mit Propinal erhalten (Abb. 6).

Die Addition der Acetylengruppe des Propinals an die Aminogruppe gelang in Alkoholen (Methanol, Äthanol) und in Gemischen aus Alkohol und Dimethylformamid bei -20 bis -40 °C (s.a. exp. Teil). In Abwandlung des bereits beschriebenen Synthesewegs ²⁾ zu 3a wurde das Propinal im Reaktionsmedium vorgelegt und eine Lösung des Diamins 2 zugetropft. Dadurch ließ sich die störende Weiterkondensation von bereits entstandenem 2 mit Ausgangs-Diamin zum Tetraaza(14)annulen 4 verhindern. Bei der Synthese des 1,1'-Bis[3,3'-(3,4-phenylen-3,4-diimino)dipropenal] (3g) aus 3,3'-Diaminobenzidin (2g) und Propinal (1a) wurde analog gearbeitet (Abb. 6).

Zur Darstellung der Kobaltkomplexe 4 aus den Verbindungen 3 wurde zunächst das entsprechende aromatische Diamin 2 mit Propinal zu 3 umgesetzt. Die anschließende Zugabe einer alkoholischen Kobalt(II)-Acetatlösung ergab die dunkelgefärbten Kobalt-Chelate 4 (s.a. exp. Teil).

Von diesen zeichnete sich der Kobaltkomplex 4f durch eine bemerkenswerte strukturelle Eigenheit aus. Während die Kobalt-Chelate 4a-e,g bei massenspektroskopischen Untersuchungen die ihren Molekulargewichten entsprechenden relativen molekularen Massen aufwiesen, wurde bei Verbindung 4f nicht nur die bei m/e = 274 auftretende Molmasse von nur geringer Intensität beobachtet, sondern auch ein sehr intensiver Peak bei m/e = 548, der der doppelten Molmasse entsprach. Zusätzlich war ein Peak bei m/e = 607, also 59 Masseneinheiten höher, zu verzeichnen. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß 4f als Doppelkomplex vorliegt, der noch an das Kobalt gebundenes Acetat enthält. Dieser Sachverhalt wird durch die Elementaranalyse bestätigt (s. exp. Teil, Tab. 17).

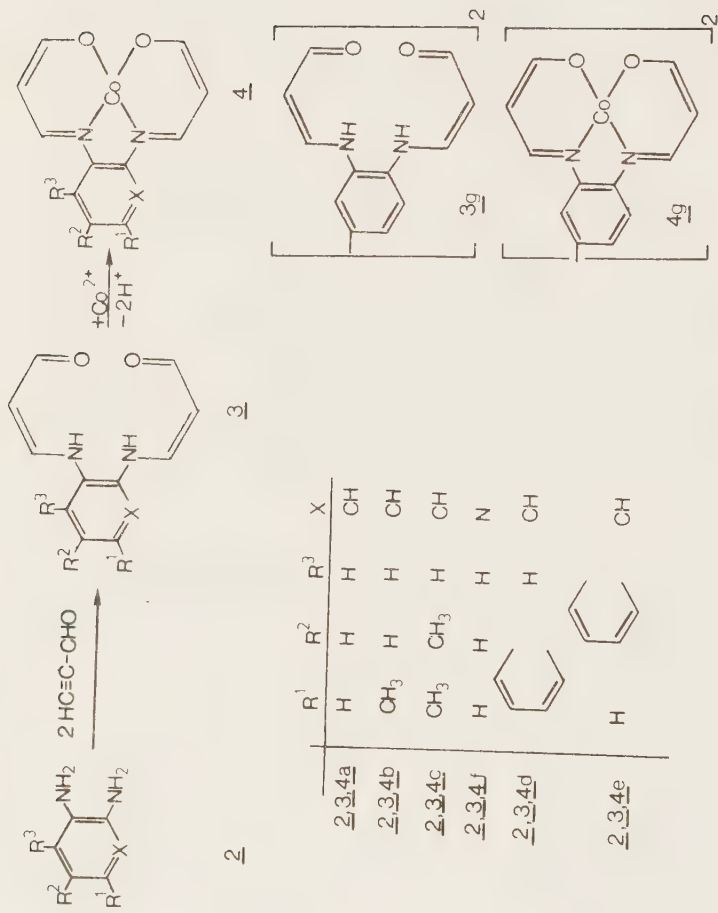
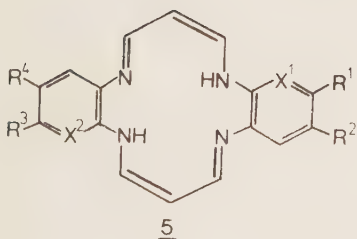


Abb. 6 Synthese und Übersicht zu den Aryleniminopropenalen 3 und ihren Kobalt-Komplexen 4

3.2. Monocyclische Modellverbindungen

3.2.1. Metallfreie Tetraaza(14)annulene (5)

Die Umsetzung von o-Phenylendiamin (2a) mit Propinal im Molverhältnis 1:1 in Gemischen aus Dimethylformamid und Methanol führt zu dem bereits bekannten 5,14-Dihydrobenzo-[b,i](1,4,8,11) tetraaza(14)annulen (5a). Unter Anwendung der verschiedenen Darstellungsmethoden A-C (s.a. exp. Teil) wurden außer der genannten Verbindung die folgenden Tetraaza(14)annulene 5b-i hergestellt:



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ¹	X ²
<u>5a</u>	H	H	H	H	CH	CH
<u>5b</u>	CH ₃	H	H	H	CH	CH
<u>5c</u>	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	CH
<u>5d</u>	CH ₃	H	H	CH ₃	CH	CH
<u>5e</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH	CH
<u>5f</u>	H	H	H	H	N	CH
<u>5g</u>	H	H	H	H	N	N

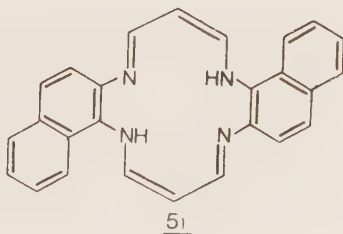
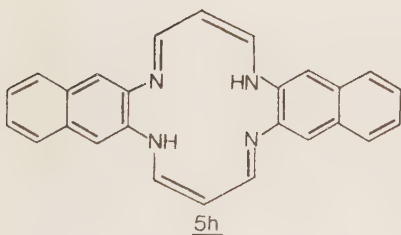


Abb. 7 Monocyclische symmetrisch und unsymmetrisch aren-annelierte Tetraaza(14)annulene 5a-i

Methode A: Symmetrisch substituierte Tetraaza(14)annulene (5a, b, c, d, e, f, g) wurden nach Miller et al.²⁾ durch direktes Umsatz von aromatischen o-Diaminen 2 mit Propinal erhalten (exp. Teil, Kap. 8.2.1. u. Tab. 18).

Die bislang unbekannten, unsymmetrisch arenannelierten monocyclischen Tetraaza(14)annulene (5b,c,f) sowie die bicyclischen TAA (6a,b, s. Kap. 3.3.1.) konnten nach den Methoden B und C erhalten werden, da bei beiden Synthesen die Gesamtreaktion der Annulenbildung in zwei gut kontrollierbaren Teilschritte aufgegliedert wurde. Voraussetzung war das gezielte Abfangen der Aryleniminopropenale 3 im ersten Teilschritt, um diese im zweiten Reaktionsschritt mit einem Amin 2 zu den Annulenen umzusetzen.

B und C boten damit die Möglichkeit der Verwendung zweier jeweils verschiedener Amine 2 je Gesamtreaktion.

Da B und C höhere Ausbeuten erbrachten als A, wurden danach auch die symmetrisch arenannelierten TAA dargestellt.

Beispiel 1: Zuerst wurde ein o-Diamin 2/I mit Propinal zur Verbindung 3 umgesetzt und diese isoliert (1. Teilschritt). Erst danach wurde 3 entweder mit einem Amin 2/II zu unsymmetrisch arenannelierten TAA oder mit demselben Amin 2/I zu den symmetrisch arenannelierten TAA zur Reaktion gebracht (2. Teilschritt). Später wurde nach Kenntnis des Reaktionsablaufes das im ersten Reaktionsschritt erhaltene Aryleniminopropenal 3 nicht mehr isoliert, sondern im Rahmen eines Eintopfverfahrens in derselben Lösung mit den Aminen 2 umgesetzt.

Methode C: Die Annulensynthesen nach Methode B wurden bei C in einem Eintopfverfahren so durchgeführt, daß nach Bildung der Verbindungen 3 den Reaktionslösungen außer den Aminen 2 noch Chrom(III)acetat-tetrahydrat zugegeben wurde. Das in den verwendeten Reaktionsmedien unlösliche Salz katalysierte die Annulenringbildung. Die TAA ließen sich auf diese Weise reiner und in höheren Ausbeuten als nach B darstellen.

Das Chrom(III)acetat-tetrahydrat aktiviert offenbar die Verbindungen 3 durch Ausbildung eines π -Komplexes zu den C=O-Gruppen und wirkt zudem noch stereospezifisch, da im Gegensatz zu A ausschließlich Annulen gefunden wurde.

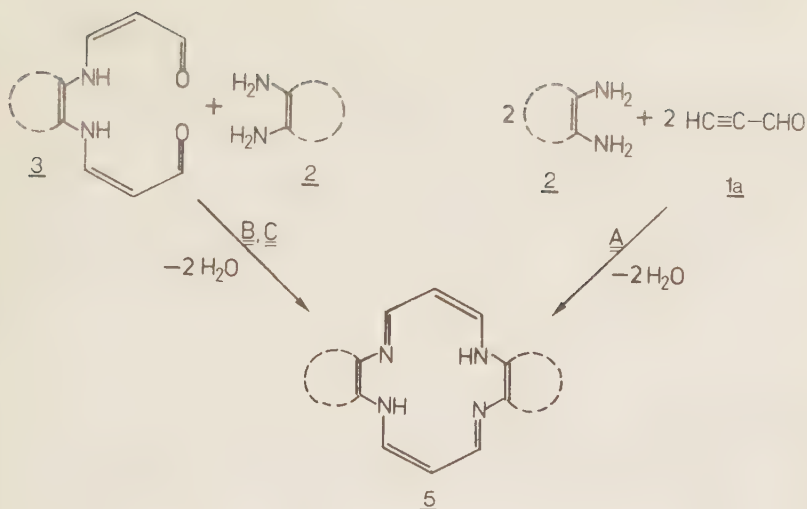


Abb. 8 Reaktionsschema zu den TAA-Synthesen nach den Methoden A, B und C

Der den beschriebenen Methoden zugrunde liegende Reaktionsmechanismus kann folgendermaßen gedeutet werden: während der erste Reaktionsschritt zur Bildung der Verbindungen 3 als eine nucleophile Addition eines Amins 2 an die Acetylenfunktion des Propinals zu verstehen ist, stellt der zweite, zu den Annulenen führende eine Addition eines zweiten Amins 2 an die Carbonylfunktion mit anschließender Wasserabspaltung dar.

... Metallkomplexe 2 der bicyclischen
Tetraaz(14)-m... 2

Die monocyclischen TAA 5 bilden mit Kupfer(II)-, Nickel(II)-, Cobalt(II)- und Eisen(II)-Ionen die entsprechenden Chelate 6.
... wurden in Erweiterung der Methode A Lösungen
der Metallsalze, meist als Isenitz, an Reaktionslösungen von
5 zugegeben. Bei Methode E wurde nach Anwendung von 5 Metall-
... in fester, ungepulverter Form zugegeben (exp. Teil, Kap.
3.3.1.). Die beiden Darstellungsmöglichkeiten seien in Abb. 9
veranschaulicht.

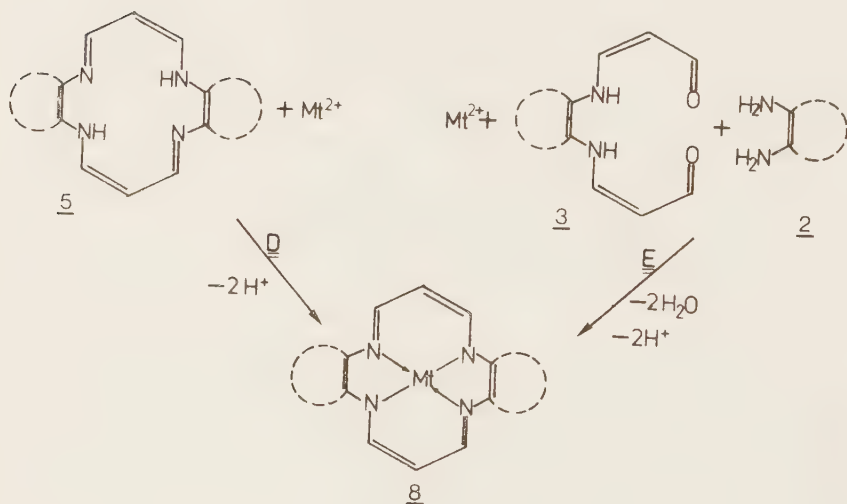


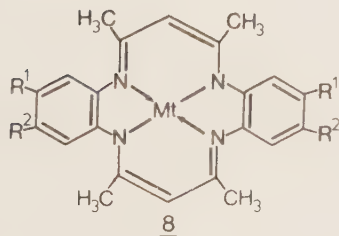
Abb. 9 Reaktionsschema zu den TAA-Mt-Synthesen (Verb. 8)
nach den Methoden D und E

Die monocyclischen und die linearannelierten bicyclischen
TAA-Mt (bicyclische TAA-Mt s. Kap. 3.3.2.) zeigen im schwach
mechanisch oder thermisch beeinflussten Zustand bei Ausübung eines
mechanischen Druckes einen Trikotropie-Effekt. Dabei nimmt
die Viskosität der Trikotrope, ebenso wie mit stärkerem Druck ab.

Dies kann mit einer schwachen koordinativen Bindung der Alkohole an die Zentralmetallatome und mit einer dadurch hervorgerufenen leichten Verschiebbarkeit der Molekülebenen gegeneinander erklärt werden.

Die "Template"-TAA-Mt wurden auf eine andere Weise erhalten ^{23,24)}, die man am besten mit Methode A vergleichen kann, da nur symmetrisch arenannulierte Metallkomplexe darstellbar sind. Hierzu werden aromatische oder heteroaromatische o-Diamine 2 mit Metallsalzen zweiwertiger Übergangsmetalle komplexiert und anschließend mit Acetylaceton zu den Metallannulenen umgesetzt. Während L'EPLATTENIER et al.²⁴⁾ die Modellverbindung des "Template"-TAA-Mt durch Umsetzen des metallfreien 6,8,15,17-Tetramethyl-5,14-dihydrodibenzo[b,i] (1,4,8,11)tetraaza(14)annulens mit Cu(II)acetat erhielten, konnte im Gegensatz dazu 8l direkt durch Umsetzen von o-Phenylendiamin mit Cu(II)acetat-monohydrat und Acetylaceton in Äthanol/DMF mit guter Ausbeute zugänglich gemacht werden.

So wurden auch der 2,11-Dinitro- und der 2,11-Dicarboxyannulen-nickel(II)-Komplex (8t und 8u) direkt durch Reaktion des 1,2-Diamino-4-nitro-benzols (2i) und des 1,2-Diamino-4-carboxy-benzols (2j) mit Ni(II)acetat-tetrahydrat und anschließend mit Acetylaceton in Äthanol/Eisessig dargestellt (Abb. 10).



	R ¹	R ²	Mt ²⁺
<u>8l</u>	H	H	Cu ²⁺
<u>8t</u>	NO ₂	H	Ni ²⁺
<u>8u</u>	COOH	H	Ni ²⁺

Abb. 10 "Template"-Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe
8l, t, u

1.3. Bi- und polycyclische Modellverbindungen

Im folgenden werden die zu den bi- und polycyclischen TAA 6 und 7 sowie den TAA-Mt 9 und 10 führenden Reaktionen von 3,3'-Diaminobenzidin (2g) und 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (2h) mit 3,3'-(1,2-Phenyl-1,2-diimino)dipropenal (3a), Propional (1a) und Acetylaceton (1b) beschrieben.

3.3.1. Bi- und polycyclische metallfreie Tetraaza(14)annulene 6 und 7

2,2'-Bis{5,14-dihydrodibenzo[b,i](1,4,8,11)tetraaza[14]annulenyll} (6a) wurde nach der oben bereits beschriebenen Methode B (Darstellung unsymmetrisch substituierter Tetraazaannulene) auf zwei verschiedenen Wegen erhalten:

Methode B1: 3,3'-Diaminobenzidin (2g) wurde in siedendem Dioxan mit 3,3'-(1,2-Phenyl-1,2-diimino)dipropenal (3a) im Mengenverhältnis 1 : 2 zu 6a umgesetzt (s. Abb. 11).

Methode B2: Zuerst wurde durch Addition von Propional (1a) an 2g im Molverhältnis 4 : 1 bei -15 °C im Äthanol/Dimethylformamid-Gemisch das 1,1'-Bis{3,3'-(3,4-Phenyl-3,4-diimino)dipropenal} (3g, exp. Teil, Kap. 8.1.1.) gebildet, das dann in derselben Reaktionslösung nach weiterer Zugabe von entsprechender Menge o-Phenylendiamin (2a) zu 6a kondensiert wurde (s. Abb. 11).

5,15,24,26-Tetrahydrobenzo[1,2-k : 4,5-k']bis{benzo[b](1,4,8,11)tetraaza[14]annulen} (6b) konnte nach Methode B1 durch Umsetzung von 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (2h, als Tetrahydrochlorid) mit 3a im Molverhältnis 1 : 2 im Reaktionsmedium Äthanol/Dimethylformamid/Natriumacetat unter Inertgas dargestellt werden (s. Abb. 12).

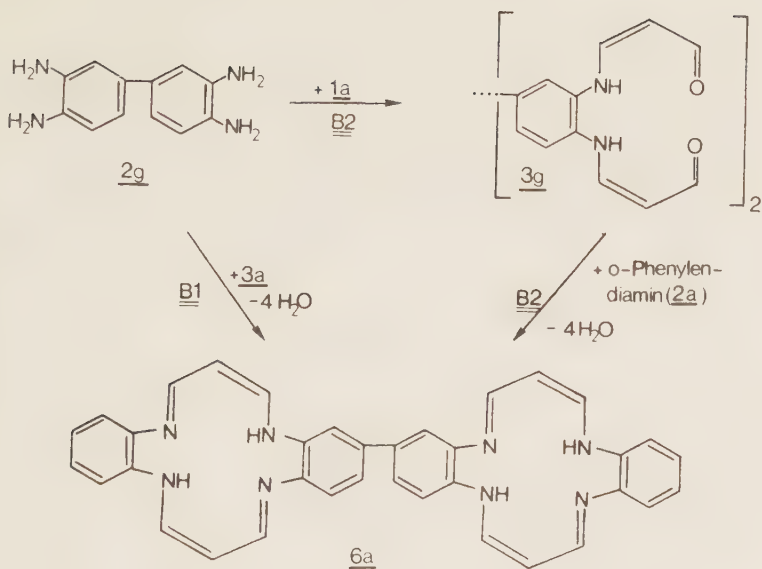


Abb. 11 Reaktionsschema zu der Synthese der Verbindung 6a nach B1 und B2

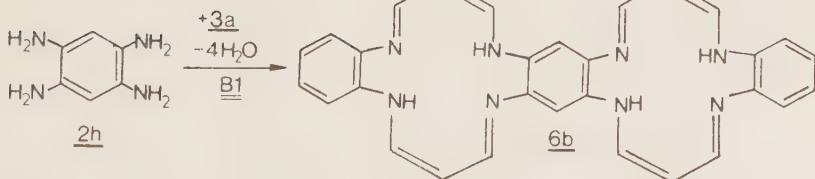


Abb. 12 Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung 6b nach B1

Das Polymer 3a konnte ähnlich wie 3a synthetisiert werden. Indem 2g mit dem Tetraamin 2f kondensiert wurde. Die Anwendung der Methode A, d.h. die direkte Umsetzung von 2g mit 1a führt ebenfalls zu 3a (Abb. 13).

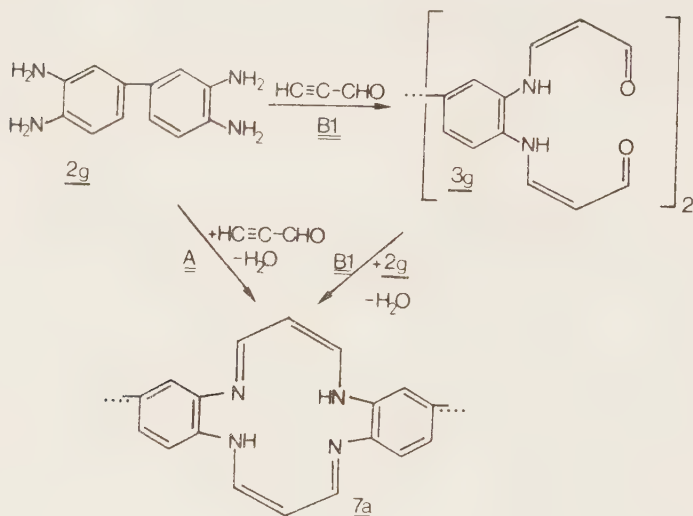


Abb. 13 Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung 7a nach A und B1

Der linear-makrocyclisierte Polycyclus 7c aus Tetraaminobenzol (2h) wurde im Rahmen des Eintopfverfahrens zur Darstellung der Metallchelate 1of-j nach den Methoden A bzw. D isoliert. Voraussetzung ist das Freisetzen der freien Base 2h aus dem Tetrahydrochlorid und Arbeiten mit Inertgas, da 2h auf Sauerstoff empfindlich reagiert ⁵⁸⁾ (Abb. 14).

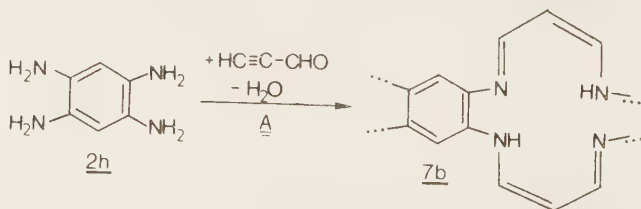


Abb. 14 Reaktionsschema zur Synthese der Verbindung 7b nach A und D

3.3.2. Metallierte bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene 9 und 10

Die bicyclischen TAA-Mt 9a - h und die polycyclischen TAA-Mt 10a - j wurden wie die Monocyclen 8 nach den Methoden D und E hergestellt, indem während der Phase der Annulenringbildung zu 6 bzw. 7 Lösungen der Metallsalze den Reaktionslösungen langsam zugetropft oder die gemörserten Salze in kleinen Portionen zugegeben wurden (s. Kap. 8.3.2.). Die Strukturen der Verbindungen 9 und 10 sind in Abb. 15 skizziert.

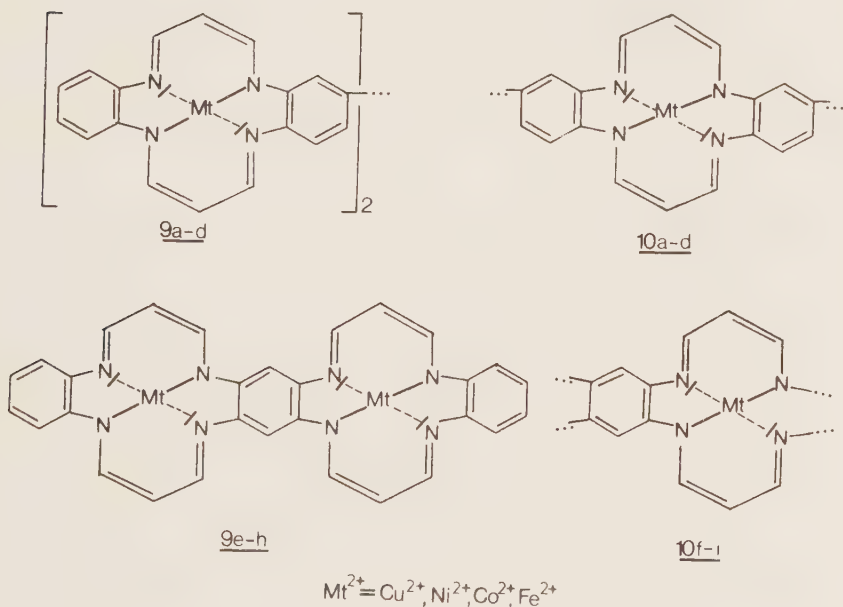


Abb. 15 Strukturen der bi- und polycyclischen TAA-Mt 9 und 10

Eine andere Verfahrensweise mußte bei den Polycyclen 10e, j (Abb. 16) angewendet werden, da ihnen die Template-Reaktion

zugrunde liegt ²⁴). Die Tetraamine 2g,h wurden zuerst mit Cu(II)acetat komplexiert und dann mit Acetylaceton (1b) zu den TAA-Mt 10e,j umgesetzt. Bei ungenügender Komplexierung der Amine und dem dadurch verursachten Vorliegen freier Aminogruppen führte dies bei der Reaktion mit Acetylaceton in einer typischen Konkurrenzreaktion zu Diazepin-Derivaten (2f,g).

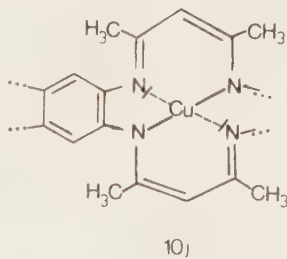
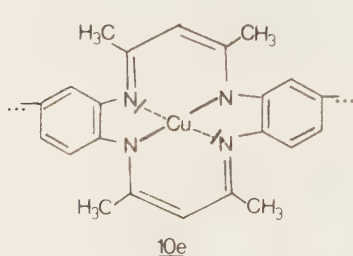


Abb. 16 Strukturen der "Template"-Polycyclen 10e,j

Der Metallierungsgrad der Metallkomplexe 9,10 lag, die Nickelchelate ausgenommen, zwischen 75 und 92 %. Um eine möglichst 100%ige Komplexierung zu erreichen, wurde mit einem geringen Überschuß an Metallsalz nachkomplexiert. Führt man die Nachkomplexierung mit einem großen Überschuß an Metallsalz aus, so war das anschließende Entfernen der überschüssigen Metallsalze aus den Rohprodukten gerade bei den Polycyclen nur schwer und besonders bei den polycyclischen Eisenchelaten nicht möglich. Offenbar ist dieser Sachverhalt auf eine Einlagerung der überschüssigen Metallanteile zwischen den Polymerketten zurückzuführen. Umfällungen in konzentrierter Schwefelsäure, wie sie etwa beim Säubern von Metallphthalocyaninen durchgeführt werden, waren nicht anwendbar, da besonders die polycyclischen Metallchelate 10 innerhalb kurzer Zeit (ca. 3 h) fast vollständig demetalliert wurden. Interessant ist jedoch, daß im Gegensatz zu niedermolekularen metallfreien Tetraazaannulenen wie z.B. dem 5,14-Dihydrodibenzo[b.i](1,4,8,11)tetraaza(14)annulen (5a) die in der Schwefelsäure entstehenden demetallierten Polycyclen stabil sind.

Molekulargewichtsbestimmungen bezüglich der metallfreien und der komplexierten Polycyclen waren ihrer schlechten Löslichkeiten wegen nicht möglich. Rückschlüsse auf Kettenlängen ließen Vergleiche der den IR-Spektren entnommenen Banden für die unterschiedlichen Substitutionsmuster der mittel- und endständigen Annulensysteme hinsichtlich ihrer Absorptionsstärken zu. Es ist anzunehmen, daß es sich hier nicht um hochpolymere Verbindungen handelt (Kap. 4.1.3.; s. a. Abb. 18).

Die kombinierte Interpretation von Elementaranalysen, hochaufgelösten Infrarotspektren und den uns vorliegenden Thermostabilitätsmessungen lassen den Schluß zu, daß bei allen Nickelkomplexen ein bis zwei Wassermoleküle je Zentralatom und bei den Eisen- und Kupferkomplexen vorwiegend ein bis zwei Sauerstoffmoleküle je Kupferatom gebunden sind (Kap. 4.1.3.).

Die Verbindungen 1-3 wurden mit Hilfe der Infrarot- (Kap. 4.1.), der Massen- (Kap. 4.2.) und der Elektronenparamagnetischen Spektroskopie (Kap. 4.3.) untersucht. Die Messergebnisse der Elektronenparamagnetischen Spektroskopie sind zusammenfassend in den Tabellen 16, 18, 19, 20, 21 und 22 enthalten.

4.1. Infrarotspektren der metallfreien und metallierten mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene und ihrer Vorstufen

4.1.1. IR-Spektren der Aryleniminopropenale 3 und ihrer Kobalt-Komplexe 4

Die Aryleniminopropenale 3 wiesen die folgenden charakteristischen Mittelwerte als starken Absorptionen auf (s. a. Tab. 1): 3350 - 3220 (N-H-Valenz); 2850 - 2740 (C-H-Valenz der Aldehydgruppe); 1670 - 1660 (C=O-Valenz); 1660 (C=C-Valenz, verdeckt durch C=O-Valenz); 1620 cm^{-1} (N-H-Deformation). Das Auftreten der C=O-Valenzschwingung im längerwelligen Bereich war nicht nur auf eine Konjugation mit der olefinischen Gruppe zurückzuführen, sondern auch auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zum Stickstoffatom. Darüber hinaus konnte anhand der Spektren auf das Vorliegen einer Enolform der Verbindungen 3 geschlossen werden (Abb. 17). Entsprechende Hinweise lieferten die Absorptionen der C=O-Valenz- und der O-H-Deformationsschwingung sowie das Auftreten der C=N-Valenzschwingung. Bei allen Verbindungen 3 wurden erwartungsgemäß für die Gruppierung Ar-NH-R zwei Kombinationsschwingungen beobachtet (Tab. 1).

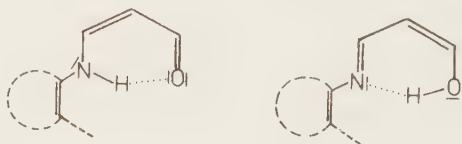


Abb.17

Keto-Form

Enol-Form

Im Vergleich zu den Verbindungen 3 traten bei den Kobalt-chelaten 4a - g der Verbindungen 3 einige Absorptionen nicht mehr auf. So fehlten die N—H-Valenz- und die N—H-Deformationsschwingungen. Ebenso war die C—H-Valenzschwingungen der Aldehydgruppe und die Bande der C=O-Valenzschwingung verschwunden, deren Fehlen nun die Beobachtung der mittelstarken, cisoiden C=C-Valenzschwingung (1660 cm^{-1}) zuließ. Die der Enolform zugeordnete O—H-Deformationsschwingung war bei den Metallkomplexen nicht mehr vorhanden, während die C—O-Valenzschwingung erhalten blieb (Tab. 1, Verb. 4c). Daher konnte für die Verbindungen 4a - g gefolgert werden, daß die Bindung des Metalls in Bezug auf die Sauerstoffatome über die Enolform und nicht über die Ketoform der Verbindungen 3 erfolgte.

Tabelle 1

Charakteristische IR-Absorptionen der metallfreien und metallierten Aryleniminopropenale am Beispiel der Verbindungen 3c,g / 4c,g im Bereich von $625 - 4000\text{ cm}^{-1}$ (in KBr)

	N—H	C—H (—CH ₃)	C—H (—CHO)	C=C	C=O C=N	Aryl—N Olefin—N	O—H =C—O
<u>3c</u>	3220s	2980m 2930m	2800m 2740m	(1660m) überdeckt	1660s 1640s 1620s	1330s 1240m	1310s 1170s
<u>3g</u>	3330m-s 3240m-s	—	2810m 2740w	überdeckt	1660s 1640s 1615s	1325s 1240m	1300s 1165s
<u>4c</u>	—	2980m 2920m	—	1660m	— 1640s —	1330s 1240m	— 1185m
<u>4g</u>	—	—	—	1665m	— 1635s —	1320s 1230 1240 ^m	— 1175m

1.1.2. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen metallfreien Tetraaza(14)annulene 5, 6 und 7 im Bereich $625 - 4000\text{ cm}^{-1}$

Im Vergleich zu den Aryleniminopropenalen 5a-g wiesen alle Infrarotspektren der metallfreien Tetraaza(14)annulene 5, 6 und 7 weder die $\text{C}=\text{O}$ -Valenz- noch die aldehydische $\text{C}-\text{H}$ -Valenzschwingung auf.

Die im Bereich $1600-1610\text{ cm}^{-1}$ auftretenden, dicht nebeneinanderliegenden Absorptionen sind für die folgenden drei Molekülgruppierungen charakteristisch (s.a. Tab. 2): $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung, $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung und $\text{N}-\text{H}$ -Deformationsschwingung. Weiter typische Absorptionen der Verbindungen 5, 6 und 7 sind den in Tab. 2 angeführten Beispielen zu entnehmen.

Die $\text{N}-\text{H}$ -Valenzschwingungen der Bi- und Polycyclen bei $3420 - 3370\text{ cm}^{-1}$ waren zum Teil schlecht aufgelöst.

Bei der Verbindung 6b spalteten sich die Aryl-- N - und die Olefin-- N -Schwingungen in zwei Bandenpaare auf: 1380 , 1290 und 1340 , 1265 cm^{-1} . Da beim Leiterpolymeren 7b das Bandenpaar bei 1390 , 1280 cm^{-1} beobachtet wurde, ist bei 6b das kürzerwellige Auftreten des Bandenpaares auf die Aryl-- N - und Olefin-- N -Bindungen des mittelständigen Benzolringes zurückzuführen.

Tab.2 Charakteristische IR-Absorptionen der monocyclischen TAA 5 am Beispiel der Verbindungen 5e,g und der bi- und polycyclischen TAA 6a,b und 7a,b im Bereich $625 - 4000\text{ cm}^{-1}$ (in KBr)

Ver- bin- dung	Aryl-H Olefin-H	Alkyl-H	$\text{C}=\text{C}$ $\text{C}=\text{N}$ $\text{N}-\text{H}$	Aro- maten- gerüst	Aryl-N Olefin-N	$\text{C}-\text{N}$ tert. Amine	Aryl-H
<u>5e</u>	3050w 3030w	2970w 2920m 2880w 2860w	1660m 1630s 1620m	1610m 1550s 1520m	1350m 1275m	860m 775s 750m	

(Forts. Tab. 2)

<u>5g</u>	3050w	1660m 1635s 1620m	1600s 1560m 1495m	1340m 1270m	770s
<u>6a</u>	3060w 3030w	1665m-s 1630s 1615s	1600m-s 1555s 1500m	1350m 1250m	810m 750s
<u>6b</u>	3040w	1660m 1540m-s 1620s	1590ss 1550m 1515m	1380m 1340m 1290m 1265m	855m-s 765s
<u>7a</u>	- - -	1660m 1635s 1620s	1600s 1550s - - -	1350m - - -	810s
<u>7b</u>	3050w	1655m-s 1625s 1610s	1595s 1545s 1510s	1390m 1280m-s	840m

4.1.3. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen Tetra-aza(14)annulen-Metallkomplexe 8, 9 und 10 im Bereich 625 - 4000 cm⁻¹

Die Infrarotspektren der monocyclischen Metallkomplexe 8a - u ließen erwartungsgemäß keine N--H-Deformations- und keine N--H-Valenzschwingungen mehr erkennen. Neben den C--N-Valenzschwingungen der Ar--N--R-Gruppe trat eine dritte, auf tertiäres Amin hinweisende starke Bande bei 1330 - 1320 cm⁻¹ auf. Ferner konnten zusätzliche Absorptionen bei 1580 - 1560 und 1480 - 1460 cm⁻¹ beobachtet werden, die mit Gerüstschwingungen des metallierten Makrocyclus zu erklären sein dürften und die zusammen mit den Aromatengerüstschwingungen betrachtet wurden. In Tab. 3 seien die charakteristischen Absorptionen am Beispiel der monocyclischen Verbindungen 8h,o, die durch Umsetzung der TAA 5e,g (s. Tab. 2) mit Kupfersalzen hergestellt wurden, gezeigt.

Tab. 2 Charakteristische IR-Absorptionen der monocyclischen TAA-Mt am Beispiel der Verbindungen 8a,c im Bereich $\nu_{\text{max}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ (in KBr)

Ver- bindung	Aryl-H	Alkyl-H	C=C C=N N-H	Aro- maten- gerüst	Aryl-N Olefin-N	C-N tert. Amine	Aryl-H
<u>8a</u>	3000w	2900w	1660m	1610s	1355m	1320s	775m
	3020w	2920m	1630s	1580s	1280m		745m
		2880w	—	1510m			
		2860w		1480s			
<u>8c</u>	3050w		1640m	1600s	1360m	1320s	770m
			1615s	1585s	überdeckt		
			—	1500m			

Bei den metallierten Annulenen 9 und 10 wurde bei vollständiger Komplexierung keine N-H-Deformationsschwingung mehr beobachtet. Bei unzureichender Metallierung trat noch eine Schulter bei $3450 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ auf. Weitere charakteristische Absorptionen waren die bereits bei den monocyclischen TAA-Mt erwähnten Annulenskelettschwingungen bei $1585 - 1570$ sowie $1480 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ (s. Abb. 18, ein Vergleich bicyclischer und polycyclischer TAA-Cu mit dem monocyclischen Kupferchelate 8a).

Einen Hinweis auf größere Kettenlängen lieferten die Substitutionsmuster der Polymeren 10 zwischen $750 - 850 \text{ cm}^{-1}$. Während bei den bicyclischen Metallchelaten die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen (wagging vibrations) der endständigen Benzolringe bei $750 - 760 \text{ cm}^{-1}$ wesentlich stärker absorbierten als die der mittelständigen Benzolringe, kehrten sich die Verhältnisse bei den Polycyclen genau um, d.h. es dominierten die Banden um 810 bzw. 840 cm^{-1} .

Die Abb. 18 zeigt die Lage der Absorptionen der bi- und polycyclischen Metallchelate an den Beispielen der durch Umsetzung der Verbindungen 6a,b und 7a,b (s. Tab. 2) mit Kupfersalzen erhaltenen Komplexe 9a,e und 10a,f im Vergleich zum TAA-Cu 8a.

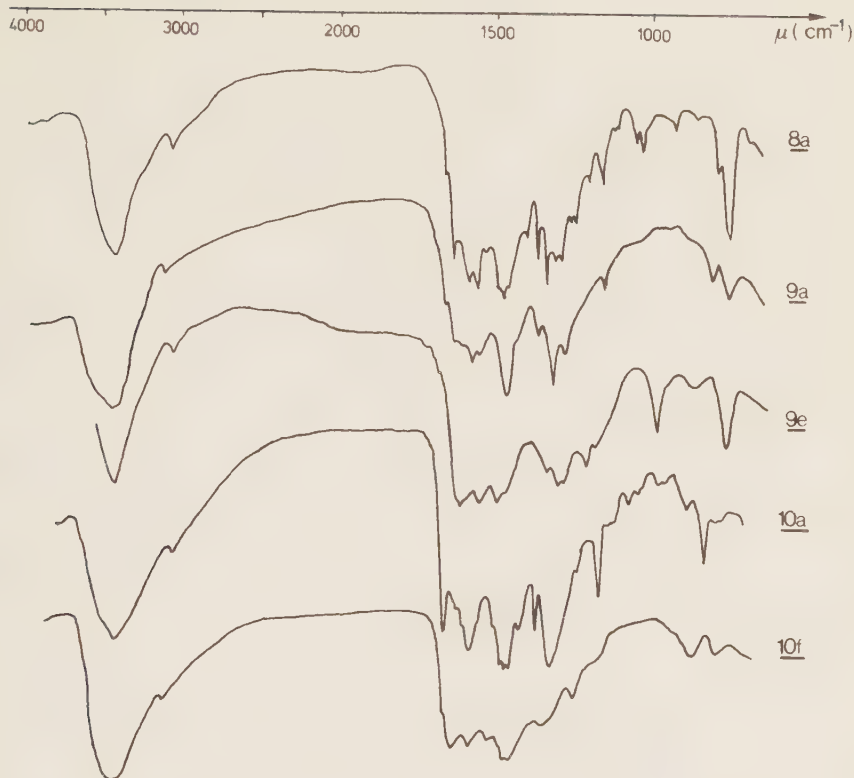


Abb. 18 IR-Spektren einiger bi- und polycyclischer TAA-Cu im Vergleich zu 8a

Bei der Untersuchung aller Metallkomplexe mittels hochauflösender Infrarotspektroskopie konnte bei einer Reihe von Verbindungen koordinativ an das Zentralmetallatom gebundenes H_2O festgestellt werden. Dies war bei allen TAA-Ni zu beobachten, wobei die mittelstarken und sehr scharfen Banden der freien O--H-Valenzschwingungen bei $3625 - 3630\text{ cm}^{-1}$ auftraten. Je nach Ausheizdauer und -temperatur waren diese Absorptionen auch bei den TAA-Co 9c, 9g und 10c mit $3615 - 3620\text{ cm}^{-1}$ feststellbar.

Dieser Sachverhalt hat sich als sehr wichtig für die Thermostabilitätsuntersuchungen erwiesen (s. Kap. 5.).

4.1.4. IR-Spektren der mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe 8, 9 und 10 im Bereich 300 - 700 cm^{-1}

Die Untersuchung der Metall--Stickstoff-Schwingungen im Bereich 300 - 700 cm^{-1} ergab, daß die Metallkomplexe 8, 9 und 10 untereinander gut übereinstimmende Absorptionen aufwiesen, was auf gezielte Metallierungen der Annuleninge schließen ließ.

Über Metall--Stickstoff-Schwingungen in Koordinationsverbindungen ist bisher nur wenig bekannt. Es wurde dennoch der Versuch unternommen, Vergleiche mit an anderer Stelle zitierten Daten vorzunehmen. So wurden beispielsweise für Ni--N-Absorptionen von Alloxin-Komplexen ⁶⁰⁾ Werte im Bereich von 505 - 520 und 400 - 495 cm^{-1} sowie für Cu--N-Schwingungen von Schiff'schen Basen ⁶¹⁾ Absorptionswerte bei 485 - 530 cm^{-1} gefunden. Es sind Daten, die sich durchaus mit denen in Tab. 4 vergleichen ließen. Es muß jedoch betont werden, daß die Mt--N-Schwingungen nicht isoliert betrachtet werden können, sondern daß sie stark vom gesamten Ligandensystem abhängig sind.

Tab. 4 IR-Absorptionen der TAA-Mt 8, 9 und 10 im Bereich 300 - 700 cm^{-1}

Verbindung	Metall	IR-Absorptionen (cm^{-1})
<u>8a</u>	Cu	620 m; 520 m; 480, 450, 420 w;
<u>9a</u>	Ni	615 m; 505 m; 520 m-s; 450 m;
<u>9e</u>	Cu	595, 560, 525 m-s; 420 m;
<u>10a</u>	Cu	570 m; 530 m-s; 455 m;
<u>10c</u>	Cu	585, 510, 480 m-s; 420 m;
<u>10i</u>	Cu	615 w-m; 580, 555 m; 415 m-w;
<u>10j</u>	Cu	620 m-s; 590 m; 540 m; 420 m-w;

(Forts. Tab. 4)

<u>8b</u>	Ni	540m; 520, 480, 400 w;
<u>8i</u>	Ni	540, 520 m; 500, 460, 420, 400 w;
<u>8r</u>	Ni	550 m; 515, 460, 420 w;
<u>8t</u>	Ni	540 m; 520, 460, 420, 400 w-m;
<u>9b</u>	Ni	655, 605 m; 540 m-s; 455, 420 m;
<u>9f</u>	Ni	620, 585 w-m; 540 m-s; 450 m; 425 m-w;
<u>10b</u>	Ni	620, 605 m; 585, 560 m-s; 455 m; 420 m-w;
<u>10g</u>	Ni	650, 610 m; 540, 525, 515, 480 m-s; 420 m;
<u>8c</u>	Co	550 m-w; 510, 460, 400 w;
<u>9c</u>	Co	615 m; 560, 545 m-s; 520 m;
<u>9g</u>	Co	620, 560, 480 m; 420 m-w;
<u>10c</u>	Co	615, 605, 580 m; 555 m-s; 515 m; 440, 420m-w;
<u>10g</u>	Co	615, 580 s; 550 m;
<u>9d</u>	Fe	630, 605, 570 s-m; 475, 455 m;
<u>9h</u>	Fe	620 m-s; 600 s-m; 530 m-s; 415 m;
<u>10d</u>	Fe	620, 590, 560 s-m; 520 m;
<u>10i</u>	Fe	625, 580, 560 m-s;

4.2. Massenspektren der metallfreien und metallierten mono-, bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene und ihrer Vorstufen

Bis auf die bicyclischen linearannulierten TAA-Mt 9e-h und die Leiterpolymeren 10f-i, die bis zu einer Schubstangentemperatur von 450 °C und einem Probenraumdruck von ca. 10⁻⁶ Torr wegen ihres zu geringen Dampfdruckes keine Massenspektren

1. 1944 - 1945 - 1946 - 1947 - 1948 - 1949 - 1950 - 1951 - 1952 - 1953 - 1954 - 1955 - 1956 - 1957 - 1958 - 1959 - 1960 - 1961 - 1962 - 1963 - 1964 - 1965 - 1966 - 1967 - 1968 - 1969 - 1970 - 1971 - 1972 - 1973 - 1974 - 1975 - 1976 - 1977 - 1978 - 1979 - 1980 - 1981 - 1982 - 1983 - 1984 - 1985 - 1986 - 1987 - 1988 - 1989 - 1990 - 1991 - 1992 - 1993 - 1994 - 1995 - 1996 - 1997 - 1998 - 1999 - 2000 - 2001 - 2002 - 2003 - 2004 - 2005 - 2006 - 2007 - 2008 - 2009 - 2010 - 2011 - 2012 - 2013 - 2014 - 2015 - 2016 - 2017 - 2018 - 2019 - 2020 - 2021 - 2022 - 2023 - 2024 - 2025 - 2026 - 2027 - 2028 - 2029 - 2030 - 2031 - 2032 - 2033 - 2034 - 2035 - 2036 - 2037 - 2038 - 2039 - 2040 - 2041 - 2042 - 2043 - 2044 - 2045 - 2046 - 2047 - 2048 - 2049 - 2050 - 2051 - 2052 - 2053 - 2054 - 2055 - 2056 - 2057 - 2058 - 2059 - 2060 - 2061 - 2062 - 2063 - 2064 - 2065 - 2066 - 2067 - 2068 - 2069 - 2070 - 2071 - 2072 - 2073 - 2074 - 2075 - 2076 - 2077 - 2078 - 2079 - 2080 - 2081 - 2082 - 2083 - 2084 - 2085 - 2086 - 2087 - 2088 - 2089 - 2090 - 2091 - 2092 - 2093 - 2094 - 2095 - 2096 - 2097 - 2098 - 2099 - 2100 - 2101 - 2102 - 2103 - 2104 - 2105 - 2106 - 2107 - 2108 - 2109 - 2110 - 2111 - 2112 - 2113 - 2114 - 2115 - 2116 - 2117 - 2118 - 2119 - 2120 - 2121 - 2122 - 2123 - 2124 - 2125 - 2126 - 2127 - 2128 - 2129 - 2130 - 2131 - 2132 - 2133 - 2134 - 2135 - 2136 - 2137 - 2138 - 2139 - 2140 - 2141 - 2142 - 2143 - 2144 - 2145 - 2146 - 2147 - 2148 - 2149 - 2150 - 2151 - 2152 - 2153 - 2154 - 2155 - 2156 - 2157 - 2158 - 2159 - 2160 - 2161 - 2162 - 2163 - 2164 - 2165 - 2166 - 2167 - 2168 - 2169 - 2170 - 2171 - 2172 - 2173 - 2174 - 2175 - 2176 - 2177 - 2178 - 2179 - 2180 - 2181 - 2182 - 2183 - 2184 - 2185 - 2186 - 2187 - 2188 - 2189 - 2190 - 2191 - 2192 - 2193 - 2194 - 2195 - 2196 - 2197 - 2198 - 2199 - 2200 - 2201 - 2202 - 2203 - 2204 - 2205 - 2206 - 2207 - 2208 - 2209 - 2210 - 2211 - 2212 - 2213 - 2214 - 2215 - 2216 - 2217 - 2218 - 2219 - 2220 - 2221 - 2222 - 2223 - 2224 - 2225 - 2226 - 2227 - 2228 - 2229 - 2230 - 2231 - 2232 - 2233 - 2234 - 2235 - 2236 - 2237 - 2238 - 2239 - 2240 - 2241 - 2242 - 2243 - 2244 - 2245 - 2246 - 2247 - 2248 - 2249 - 2250 - 2251 - 2252 - 2253 - 2254 - 2255 - 2256 - 2257 - 2258 - 2259 - 2260 - 2261 - 2262 - 2263 - 2264 - 2265 - 2266 - 2267 - 2268 - 2269 - 2270 - 2271 - 2272 - 2273 - 2274 - 2275 - 2276 - 2277 - 2278 - 2279 - 2280 - 2281 - 2282 - 2283 - 2284 - 2285 - 2286 - 2287 - 2288 - 2289 - 2290 - 2291 - 2292 - 2293 - 2294 - 2295 - 2296 - 2297 - 2298 - 2299 - 2300 - 2301 - 2302 - 2303 - 2304 - 2305 - 2306 - 2307 - 2308 - 2309 - 2310 - 2311 - 2312 - 2313 - 2314 - 2315 -

[illegible]

Die Fragmentierungen der Verbindungen 3 erfolgten sowohl über die Keto-Form (Abb. 19 und Tab. 5, Bruchstücke Ia - V) als auch über die Enol-Form (Abb. 19 und Tab. 5, Bruchstücke Ia - VIa). Beide Formen wurden bereits in Kap. 4.1.1. besprochen. Bei den Aryleniminopropenalen 3 d, e ging der Molekülabbau ausschließlich von der Enolform aus.

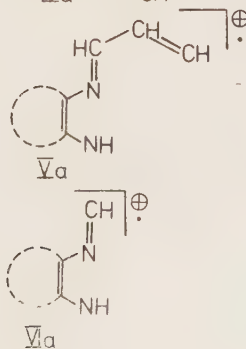
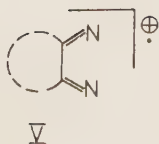
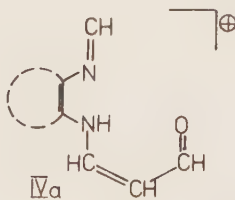
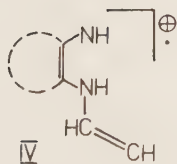
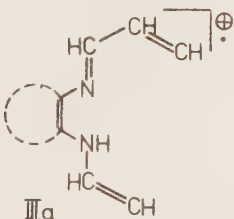
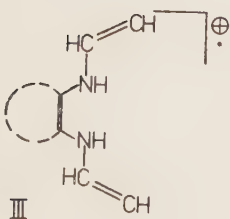
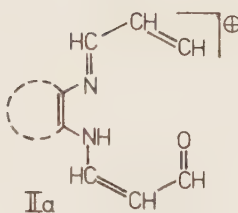
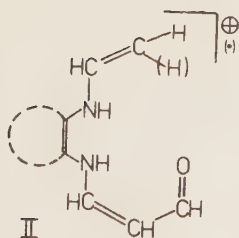
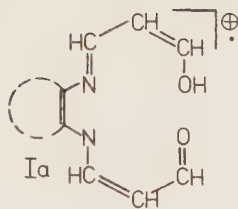
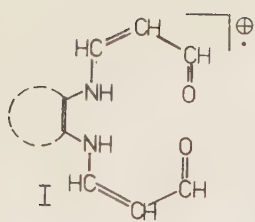


Abb. 12 Charakteristische Fragmente der Arylenpropenale 2

Die Werte für m/e sind in der folgenden Tabelle angegeben.
 (Die Werte für m/e sind in der folgenden Tabelle angegeben.)

		<u>I</u>	<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>	<u>Va/VIa</u>
	396	100	100	110	111	100
	383	10	—	11	11	—
	368	100	—	110	—	—
	355	100	—	110	100	149
	340	10	—	110	—	—
	325	100	100	—	111	100
	312	100	100	100	155	—
IVa	301	—	—	201	—	—
V	286	—	—	100	—	—
VIa	274	—	—	—	—	100
VIIa	262	118	150	140	110	100

Das Massenspektrum des 1,1'-Bis(3,3'-(3,4-phenylen-3,4-diimino)dipropenal) (3g), dessen Molpeak nicht erfaßt werden konnte, ließ sich anhand seiner Bruchstücke sehr gut charakterisieren. Diese waren mit denen in Abb. 19 identisch, wobei die m/e -Werte der Fragment-Massen entweder nach Aufbrechen der Biphenylbrücke um eine H-Masseneinheit niedriger erschienen oder aber als Kombinationen der Bruchstücke I - V und Ia - VIa untereinander mit jeweils 2 H-Massen niedrigeren m/e -Werten auftraten:

m/e 396 (IIa + IIa); m/e 383 (II + IIa); m/e 358 (Va + Ia);
 m/e 312 (Va + IIIa); m/e 314 (III + III); m/e 286 (Va + Va);
 m/e 274 (III + VIa); m/e 262 (IV + IV); m/e 260 (III + V);
 m/e 248 (IV + VIa); m/e 234 (IV + V oder VIa + VIa);
 m/e 206 (V + V); m/e 143 (Va); m/e 117 (VIa); m/e 103 (V).

Die metallfreien Tetraaza(14)annulene 5a-i bilden außer intensiven Molekülpeaks die folgenden charakteristischen Fragmente VII-X (Abb. 2o; Tab. 6):

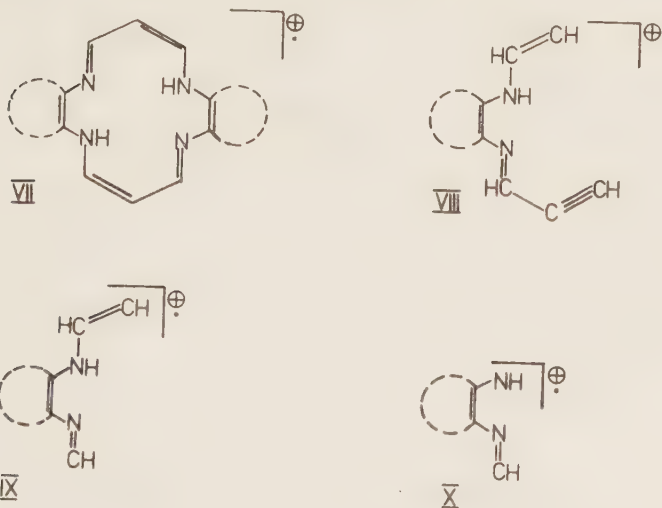


Abb. 2o Charakteristische Fragmente der monocyclischen TAA 5

Tab. 6 Massenspektrometrische Daten der Verbindungen 5a-i
^m/e-Werte für Mol-Massen und Fragmente
 (Fragment-Intensitäten 50% zum Basispeak=100%)

Molpeak und Fragmente	<u>5a</u>	<u>5b</u>	<u>5c</u>	<u>5d</u>	<u>5e</u>	<u>5f</u>	<u>5g</u>	<u>5h/5i</u>
VII Ber./Gef.	288	302	316	316	344	289	290	388
VIII Gef.	169	183	197	183	197	169	170	219
		169	169			170		
IX Gef.	144	158	—	158	172	—	145	194
		144	144			—		
X Gef.	118	132	146	132	146	119	118	168
		118	118			118		

4.2.1. Charakteristische Fragmente der bi- und polycyclischen Tetraaza(14)annulene 6a,b und 7a,b

Bei dem Bicyclus 6a wurden abgesehen von einem intensiven $(M/2)^+$ -Peak mit m/e 287 und den oben beschriebenen Fragmenten VIII, IX und X die folgenden Bruchstücke gefunden:

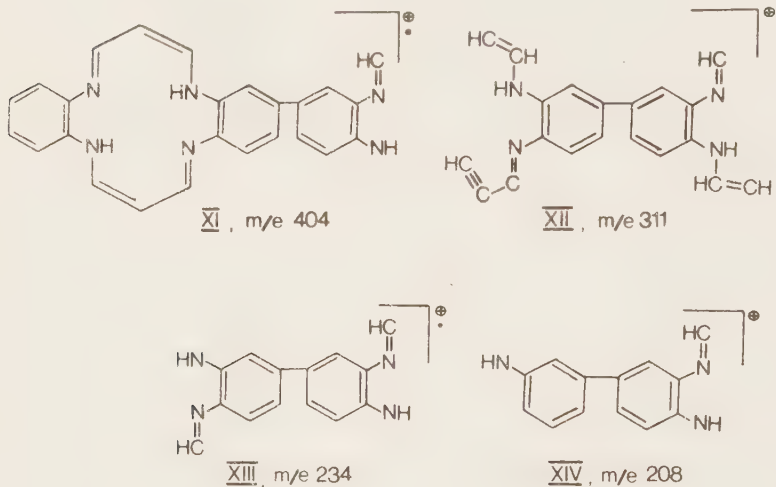


Abb. 21 Charakteristische Fragmente des bicyclischen TAA 6a

Bei dem Polycyclus 7a konnten außer zwei intensiveren Peaks mit m/e 287 und m/e 283, die auf Annuleneinheiten deuten, die Fragmente IX, X, XI, XII, XIII und XIV beobachtet werden.

Im Vergleich zu 6a ließ 6b ebenfalls keinen Molpeak erkennen, wohl aber ein Bruchstück bei m/e 249, das genau der Hälfte der Molmasse entsprach, aber wegen der Isotopenpeaks kein M^{2+} -Peak sein konnte. So ließ dieses Bruchstück auf eine Fragmentierung am mittelständigen Benzolring schließen. Weiterhin wurden neben dem Fragment X die folgenden Bruchstücke nachgewiesen (Abb. 22):

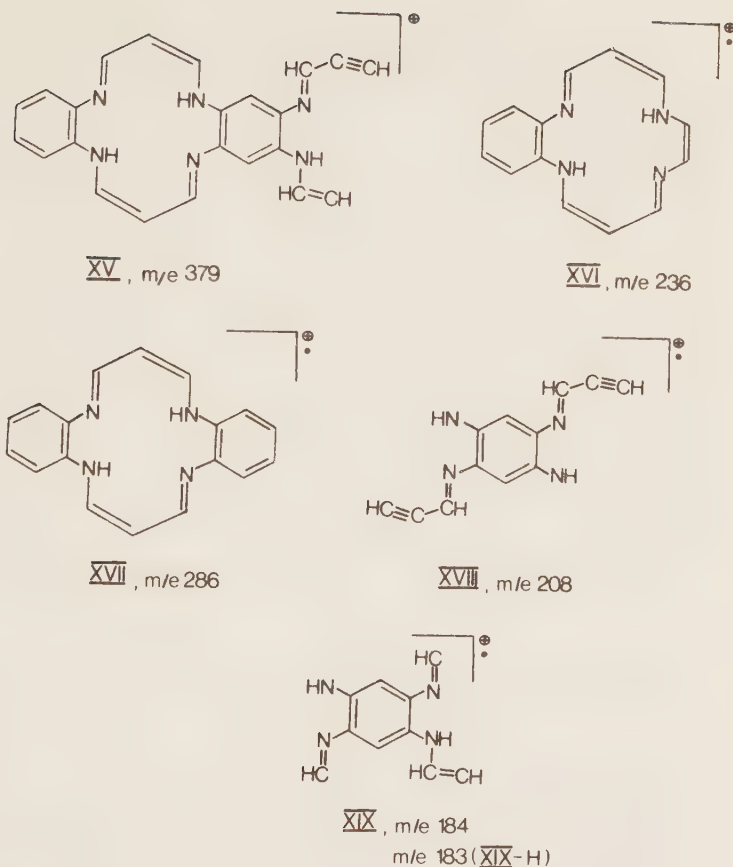


Abb. 22 Charakteristische Fragmente des linearannelierten bicyclischen TAA 6b

Der linearannelierte Polycyclus 7b war massenspektroskopisch schlecht zu erfassen, doch ließen die beobachteten Fragmente mit den m/e-Werten 286, 236 und 208 auf die Bruchstücke XVI, XVII und XVIII schließen.

Hinsichtlich der Elektronenanregungsspektren konnten für die metallfreien Tetraaza(14)annulene 5, 6a,b und 7a,b sowie für die Metallkomplexe 8 und 9a - d,f befriedigende Meßdaten erhalten werden (s. exp. Teil, Tab. 16, 18-22). Die Bicyclen 9e, g, h absorbierten ab 620 bzw. 550 bis 600 nm steil über den gesamten Meßbereich unter Andeutung von Absorptionschultern. Offenbar lagen die Absorptionsteilbanden mit zunehmender Linearannulierung so dicht beieinander, daß eine Auflösung dieser Banden nicht mehr erfolgen kann. Ein ähnliches Verhalten hat man z.B. bei Polyacenen gefunden ⁸²⁾ sowie auch bei Mn(II)- und Mn(III)-Chelaten Schiff'scher Basen ⁸³⁾. Die Aufnahme von Elektronenanregungsspektren der polycyclischen TAA-Mt 10a - j war ihrer ungenügenden Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln oder auch in Kaliumbromid wegen nicht möglich. Messungen in Lösungen von konzentrierter Schwefelsäure wurden durchgeführt, jedoch schwankten die Bandenlagen infolge der in diesem Medium einsetzenden Demetallierung zu stark, um noch als Identifikationsmerkmale dienen zu können.

4.3.1. Substitutionseffekte und Einfluß der Tetraaza(14)annulene als Chelatoren

Der Austausch der Benzo-Gruppen an den Annulenenringen gegen Pyridyl-Gruppen z.B. in der Verbindungsreihe 8a/8m/8o wirkte sich zu einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbanden aus, während Naphtho-Gruppen entweder überhaupt keine oder aber bei 8a/8q nur eine geringfügige bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande um 13 nm bewirkten.

Der Übergang vom monocyclischen TAA-Ni 8b zu dem bicyclischen, linearannulierten TAA-Ni 9f zeigte in den Absorptionsbereichen 390 - 410 und 420 - 430 nm ebenfalls nur kleine bathochrome Verschiebungen zugunsten von 9f um 4 - 6 nm. Dagegen war eine vergleichsweise starke bathochrome Verlagerung der längstwelligen Absorption von 502 nm für 8b auf 589 nm für 9f festzustellen.

Eine Änderung der Substituenten in den Benzo-Gruppen, wie sie durch Methylgruppen in 2,3,11,12-Position bezogen auf das TAA-Molekül erfolgten, führten nur sehr kleine bathochrome Absorptionsverschiebungen herbei, wie ein Vergleich der Verbindungen 8a / 8h, 8v / 8w (s. Klapptafel hinten) oder 8b / 8i in Tab. 7 erkennen läßt. Ein größerer Einfluß kam dagegen Methylgruppen zu, die direkt an den Annulierenringen in 6,8,15,17-Stellung lokalisiert sind. Dies wird bei einer Gegenüberstellung der TAA-Mt 8a / 8h / 8l und 8b / 8v / 8w (Tab. 7) deutlich.

Tab. 7 $\lambda_{\max}$ -Werte (nm) von mono-, bi- und polycyclischen
TAA-Mt

Verbindung					Mt
<u>8l</u>	640		413	383	Cu
<u>8a</u>	457		409	373 360	Cu
<u>8m</u>	454		402		Cu
<u>8o</u>	463		395		Cu
<u>8q</u>	470		403	345	Cu
<u>8f</u>	460	432	410	373	Cu
<u>8h</u>	466	436	410	375	Cu
<u>9a</u>			410	394 353	Cu
<u>8u</u>	590	439	403		Ni
<u>8t</u>	603	473	415	370	Ni
<u>8v</u> 24)	584		419	394	Ni
<u>8b</u>	502	427	406	370	Ni
<u>8r</u>		427			Ni
<u>8i</u>	470	432		374 358	Ni
<u>8w</u> 24)	585	426		396	Ni
<u>9b</u>	485	425	402	360	Ni
<u>9f</u>	589	533	410	360	Ni

Der direkte Einfluß von Substituenten in der π -Systeme wie bei den linearannelierten auf die elektronische Struktur last den Schluß zu, daß die an die Tetraaza(14)annulen-makrocyclen annelierten aromatischen Systeme nicht vollständig in deren Resonanzstrukturen einbezogen werden. Dieses erweist sich, wie die Resonanzstrukturen in Abb. 2 (Kap. 2.1.) deutlich machen, für die TAA bzw. TAA-Mt ja nicht als zwingend notwendig, da weder durch eine teilweise noch eine vollständige Einbeziehung der benzenoiden π -Elektronen eine der Hückel-Regel entsprechende Aromatisierung zu 14- π - oder 18- π -Elektronensystemen erreicht werden kann.

Ferner treten bei den linearannelierten bicyclischen TAA-Mt wie z.B. dem Nickel-Komplex 9f aus dem genannten Grund die Resonanz-Strukturen der beiden TAA-Einheiten trotz eines sie direkt verknüpfenden Benzolringes nur in geringe elektronische Wechselwirkung. Bei den polycyclischen linearannelierten TAA-Mt 10f - j dürften analoge Verhältnisse gelten, die im übrigen durch die Messungen der Dunkelstromleitfähigkeiten eine Bestätigung fanden (s. Kap. 7).

Lediglich Substituenten, die direkt an den Annulenringen in 6,7,8- und 15,16,17-Stellung lokalisiert sind, können einen direkten Einfluß auf die Elektronendichteverteilungen in den makrocyclischen Resonanzsystemen ausüben, wie ein Vergleich beispielsweise der TAA-Mt 8b / 8v / 8i / 8w zeigt (s. Tab.7).

4.3.2. Veränderungen in den Elektronenanregungsspektren von Tetraaza(14)annulen-Kobaltkomplexen in Gegenwart von Aminen

Einige bemerkenswerte Änderungen in den Elektronenanregungsspektren mono-, bi- und polycyclischer TAA-Co wurden durch Zugabe von aliphatischen oder aromatischen Aminen zu den Probenlösungen der Komplexe hervorgerufen. So wurde z.B. nach Zugabe von Äthanolamin ($H_2\ddot{A}thOH$) die jeweils stärkste Absorption, die vor dem Basezusatz bei den mono- und bicyclischen TAA-Co zwischen 360 und 375 nm lag, nun bei 450 - 465 nm bzw. für das polycyclische TAA-Co 10c bei 480 nm aufgefunden. Dieser Effekt kann durch eine Belegung der 5. und 6. Koordinationsstelle am Kobalt-Zentralatom und einem damit

verbundenen Konfigurationswechsel vom quadratisch-planaren zum oktaedrischen Komplex erklärt werden. Mit der Aminanlagerung werden gleichzeitig die Elektronendichten in den Azacyclen erhöht. Es sei bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß ein großer Teil der als sauerstoffaktivierende Katalysatoren hier eingesetzten TAA-Co (s. Kap. 6) erst in Gegenwart von Pyridin wirksam war.

Tab. 8 $\lambda_{\max}$ -Werte (nm) von mono-, bi- und polycyclischen TAA-Co ohne und mit $H_2N\dot{A}thOH$ - bzw. Pyridin-Zusatz (* = stärkste Absorption) in DMSO

Verbindung

<u>8c</u>	457	410	369*	355
+ $H_2N\dot{A}thOH$	455*		370	355
<u>8n</u>		418	365*	
+ $H_2N\dot{A}thOH$	458*			
+ Pyridin	480, 455*			
<u>8p</u>	430			353*
+ Pyridin	490, 450*			
<u>8j</u>	450	426	373*	360
+ $H_2N\dot{A}thOH$	460*		375	360
<u>9c</u>	450	417	362*	
+ $H_2N\dot{A}thOH$	465, 445*			
<u>10c</u>				
+ $H_2N\dot{A}thOH$	480, 465*			

Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen von Phthalocyaninen ²⁸⁾, Polyazocyclanen ⁶⁶⁾ und anderen makrocyclischen Polymeren ⁶⁷⁾ sowie auch von heterocyclischen Leiterpolymeren ⁶⁸⁻⁷⁵⁾ haben gezeigt, daß diese Verbindungen, insbesondere in einer Stickstoff-Atmosphäre, beachtliche Thermostabilitäten besitzen. bezüglich der TAA-Mt wurden in dieser Arbeit erstmals Thermostabilitätsmessungen in dieser Verbindungsklasse unternommen. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden alle Proben unter Stickstoff vermessen.

5.1. Aufnahmebedingungen

Alle Proben (29,2 - 31,4 mg) wurden unter ständigem Stickstoff-Strom mit einer Geschwindigkeit von 4 °C / min aufgeheizt. Vor der Messung wurden die Substanzen bei 60 - 70 °C 6 Stunden lang im Vak. getrocknet.

5.2. Versuchsergebnisse

Im folgenden werden die Ergebnisse thermogravimetrischer Messungen (TG) diskutiert, die im Rahmen der Thermostabilitätsuntersuchungen an den mono-, bi- und polycyclischen bzw. polymeren Tetraaza(14)annulenen durchgeführt wurden. Hierbei wurde der prozentuale Abbaugrad bei 600 und 800 °C als Maß für die Thermostabilität der Verbindungen betrachtet. In der Tabelle 9 ist der Übersicht wegen für alle Komplexe der Gewichtsverlust bei 200, 400, 600 und 800 °C angegeben.

Tab. 9 Gewichtsverlust (%) der TAA-MT 8, 9 und 10 bei 200, 400, 600 und 800 °C

Verbindung	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	Mt
<u>8a</u>	4,0	23,9	32,0	42,8	Cu
<u>8l</u>	0,0	22,0	44,0	49,7	Cu
<u>8c</u>	1,0	27,0	37,0	48,5	Co
<u>8b</u>	0,0	15,3	55,0	62,9	Ni
<u>8d</u>	0,0	14,9	28,0	40,8	Fe
<u>8m</u>	0,0	11,4	25,4	37,1	Cu
<u>8n</u>	1,0	16,4	30,1	44,4	Co
<u>8o</u>	0,3	10,2	23,7	40,5	Cu
<u>8p</u>	0,0	8,9	20,5	42,9	Co
<u>8e</u>	1,5	14,2	23,8	33,0	Cu
<u>8g</u>	0,4	12,5	23,3	28,8	Cu
<u>8f</u>	1,0	21,9	34,0	39,0	Cu
<u>8h</u>	0,0	22,4	35,8	38,3	Cu
<u>8j</u>	0,3	21,5	36,0	42,2	Co
<u>8i</u>	0,0	30,0	51,8	58,1	Ni
<u>8k</u>	2,8	12,4	21,9	33,0	Fe
<u>9a</u>	1,5	11,1	18,5	27,3	Cu
<u>9b</u>	1,0	8,5	14,0	28,2	Ni
<u>10a</u>	1,2	6,4	11,0	21,6	Cu
<u>10e</u>	0,5	6,4	11,0	18,1	Cu
<u>10c</u>	1,6	10,9	22,0	32,1	Co
<u>10b</u>	0,0	5,5	12,3	30,0	Ni
<u>10d</u>	2,5	5,2	13,8	29,2	Fe
<u>9e</u>	1,0	16,7	24,2	30,8	Cu
<u>9g</u>	0,8	13,0	22,3	31,0	Co
<u>9f</u>	1,7	20,4	31,0	39,5	Ni
<u>9h</u>	0,6	14,0	31,0	44,2	Fe

(...)

Verbindung	200 °C	400 °C	600 °C	800 °C	Mt
<u>10f</u>	0,0	12,5	20,4	20,0	Cu
<u>10j</u>	0,3	2,0	5,0	10,0	Cu
<u>10n</u>	1,8	12,5	33,2	44,0	Co
<u>10g</u>	0,0	9,0	20,1	33,1	Ni

5.2.1. Thermostabilitäten der monocyclischen Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe

Für die monocyclischen Metall-Komplexe ergeben sich mit steigendem Gewichtsverlust die nachstehenden Reihenfolgen bei

a.) 600 °C

8p > 8n > 8g > 8m > 8e > 8k > 8d > 8n > 8a > 8f > 8h > 8j > 8c > 8l > 8i > 8b

b.) 800 °C

8g > 8k > 8e > 8m > 8i > 8f > 8o > 8l > 8j > 8a > 8p > 8n > 8c > 8l > 8i > 8b

Der Gesamtverlauf der Pyrolyse jeder einzelnen Verbindung ist den TG - T-Diagrammen der folgenden Abb. 23a-d zu entnehmen.

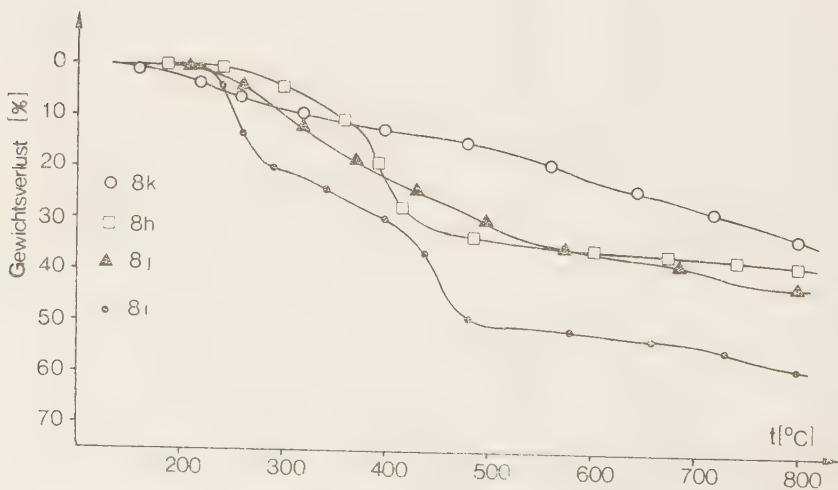


Abb. 23a



Abb. 23b

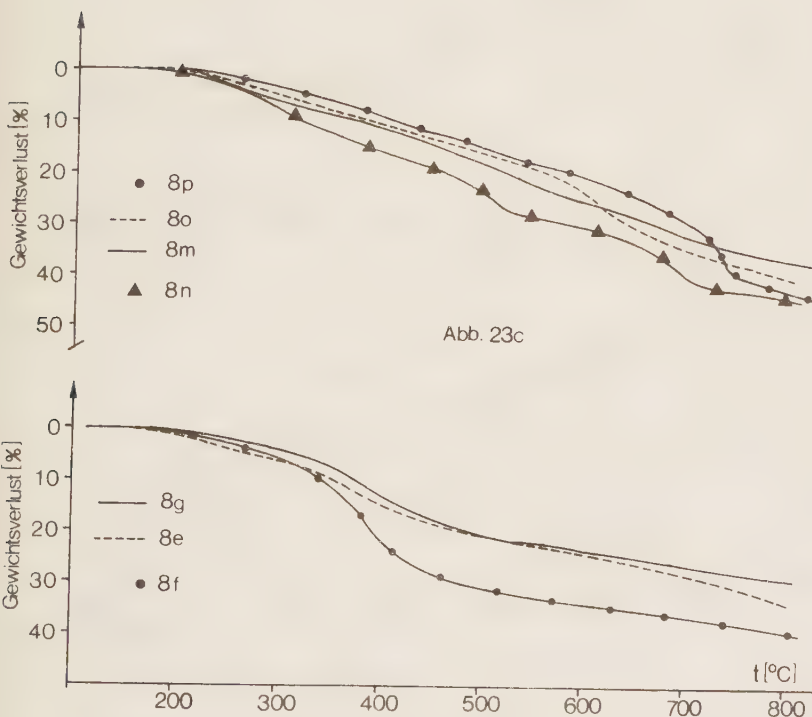


Abb. 23c

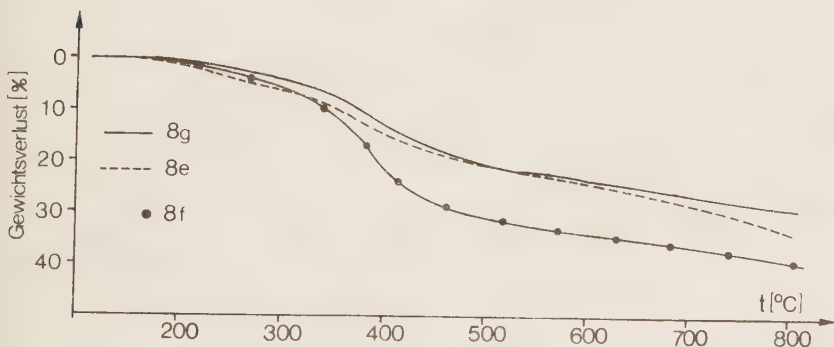


Abb. 23d

Abb. 23 TG-Kurven zum Gewichtsverlust monocyclischer TAA-Mt 8 zwischen 100 u. 800°C (Aufheizgeschw.: 4°C/min) unter N₂

5.3.2. Thermostabilitäten der bicyclischen Tetraaza(14)annulenen-Metallkomplexe

Die Bicyclen ergeben je nach Gewichtsverlust die Reihenfolge:

a.) 100 °C

9b > 9g > 9a > 9e > 9f > 9h

b.) 800 °C

9a > 9b > 9e > 9g > 9f > 9h

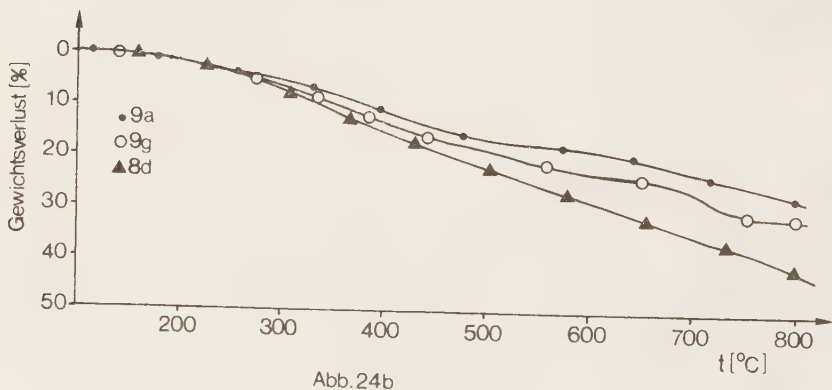
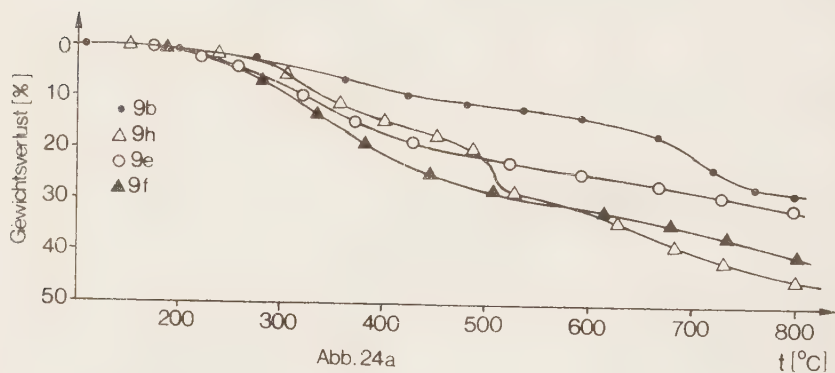


Abb. 24 TG-Kurven zum Gewichtsverlust bicyclischer TAA-Mt 9 zwischen 100 u. 800 °C (Aufheizgeschw.: 4 °C/min) unter N₂

5.2.3. Thermostabilitäten der polycyclischen Tetraaza(14)annulen-Metall-Komplexe

Die biphenylverbrückten und linearannelierten polycyclischen TAA-Mt ergeben folgende Stabilitätsreihenfolgen bei

a.) 600 °C: 10j > 10a > 10e > 10b > 10d > 10g > 10f > 10c > 10h

b.) 800 °C: 10j > 10e > 10a > 10f > 10d > 10b > 10c > 10g > 10h

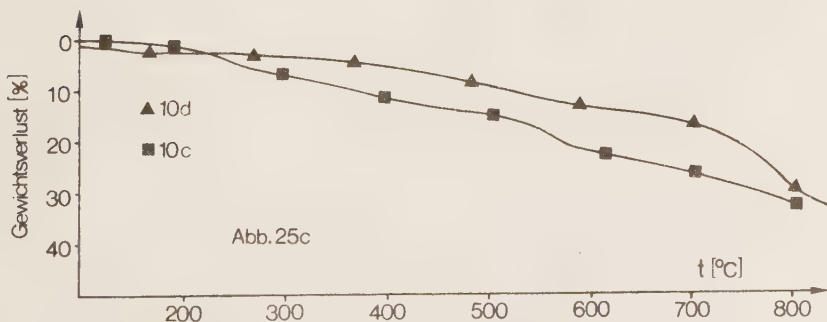
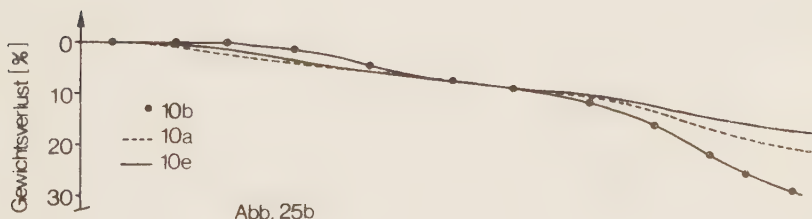
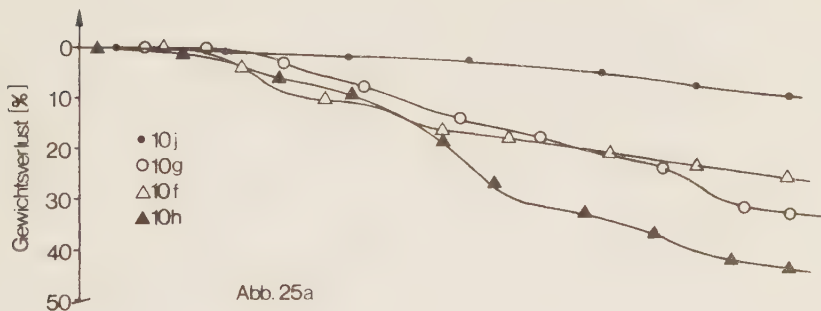


Abb. 25 TG-Kurven zum Gewichtsverlust polycyclischer TAA-Mt 10 zwischen 100 u. 800 °C (Aufheizgeschw.: 4 °C/min) unter N₂

5.1. Diskussion der Messergebnisse

5.3.1. Gewichtsverluste im Temperaturbereich 180 bis ca. 400 °C

Bei Schmelzpunktbestimmungen konnte bei allen Metall-Komplexen bis 360 °C weder Schmelzbarkeit noch Zersetzbarkeit festgestellt werden. Zu hohe Thermostabilitäten und zu geringer Dampfdruck bei den annelierten bicyclischen und polymeren Systemen verhinderten generell massenspektroskopische Aufnahmen selbst bei Probenraumbedingungen von 450 °C und ca. 10^{-6} Torr. Andererseits verursachten im Vakuum ausgeheizte und noch ca. 60 - 80 °C heiße Proben von Kupfer- und besonders Eisen-Komplexen bei Kontakt mit Sauerstoff starke Wärmeentwicklungen. Bei den Eisen-Annulenen 8d und 9h führte das sogar zu Selbstentzündungen, in deren Verlauf die Proben verbrannten.

Beide Beobachtungen, die hohen Thermostabilitäten einerseits und die Reaktivität gegenüber Sauerstoff andererseits, legten die Vermutung nahe, daß im genannten Temperaturbereich von 180 bis ca. 400 °C bei diesen Komplexen koordinativ gebundener Sauerstoff die thermogravimetrischen Gewichtsabnahmen zur ersten Abbaustufe von etwa 4 bis 8 % verursacht. Korrelierte man diese Gewichtsverluste mit den Elementaranalysen der zu den Thermoanalysen präparierten Proben (s.a. Abschnitt 5.1.), so konnte man speziell bei den besser analysierbaren Monocyclen anhand der niedriger als erwartet anfallenden H - Werte feststellen, daß die Kupfer- und Eisen -Chelate tatsächlich ein bis zwei Sauerstoffmoleküle pro Komplexzentrum koordinativ gebunden hatten.

Bei den Nickel-Komplexen findet anstelle des Sauerstoffs eine koordinative Anlagerung von ein bis zwei H₂O-Molekülen je Komplexzentrum statt. Dies konnte außer mit Elementaranalysen noch anhand hochaufgelöster IR-Spektren nachgewiesen werden, die fast alle eine für freie O—H-Schwingungen charakteristische und sehr scharf ausgeprägte, mittelstarke bis starke Bande bei 3625 bis 3630 cm⁻¹ aufwiesen (s. Kap. 4.1.3.). Die experimentellen Daten für die verschiedenen Kobalt-Tetraaza(14)annulene ließen nicht auf eine spezifische Sauerstoff- oder H₂O-Abspaltung schließen. Den Gewichtsverlusten in der ersten thermogravimetrischen Abbau-

stufe sowie den Analysenwerten und den IR-Spektren nach zu urteilen, ist beides möglich. Bei den Verbindungen 9c und 10c wurden O—H-Schwingungen bei 3615 bis 3620 cm^{-1} gefunden.

Soweit aus den Differentialthermoanalyse-Kurven zu erkennen war, verlaufen alle Sauerstoff- und H_2O -Abspaltungen endotherm. In der Tabelle 10 seien einige Beispiele gegeben.

Tab. 10 Vergleich der berechneten und gefundenen Gewichtsanteile (%) von H, O und H_2O einiger TAA-Mt mit dem rel. Gewichtsverlust zur ersten TG-Abbaustufe

Verbindung	% H	% O	% H_2O	g (%)
				1. <u>TG</u> -Abbaustufe
<u>8a 10₂</u>	Ber.: 3,66 Gef.: 3,54	Ber.: 8,38		8,6
<u>8k 20₂</u>	Ber.: 4,76 Gef.: 4,55	Ber.: 13,84		13,0
<u>9e 20₂</u>	Ber.: 3,21 Gef.: 3,24	Ber.: 9,34		9,3
<u>10d 10₂</u>	Ber.: 3,22 pro SE Gef.: 3,06	Ber.: 8,60		8,0
<u>8b 1H₂O</u>	Ber.: 4,41 Gef.: 4,35		Ber.: 4,95	5,4
<u>10b 1H₂O</u>	Ber.: 3,91 pro SE Gef.: 4,15		Ber.: 4,99	5,8

5.3.2. Die Thermostabilität in Abhängigkeit vom Zentralmetallatom und der Molekülstruktur

5.3.2.1. Mono- und bicyclische Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe

Aus den in den Kapiteln 5.2.1. und 5.2.2. aufgestellten Thermostabilitätsreihenfolgen innerhalb der mono- und bicyclischen Verbindungen lassen sich einige interessante Aussagen über die Abhängigkeit der Thermostabilität von der Molekülstruktur und vom Übergangsmetallatom treffen. Bezüglich der Monocyclen ist es sinnvoll, die Stabilitätsreihe bei 600 °C zu diskutieren. Die IR-Spektren der Pyrolyse-Rückstände, die nach dem Aufheizen der Proben bis 800 °C anfallen, wiesen auf eine vollständige Graphitisierung der Komplexe hin. Innerhalb der Reihe der unsubstituierten Metallannulene waren die Dipyrido- und Pyridobenzomakrocyclen thermostabiler als die Dibenzoverbindungen. Pyrido-Gruppen erhöhten die Temperaturbeständigkeit. Die methylsubstituierten Metall-Chelate besaßen recht unterschiedliche thermische Beständigkeiten, jedoch war auffallend, daß sie bei gleichem Zentralmetallatom gegenüber den Metall-Derivaten des unsubstituierten Grundannulens 5a stabiler waren. Eine Ausnahme bildete das "Template"-Kupferannulen 8l, dessen vier Methylgruppen im Gegensatz zu allen anderen methylsubstituierten Verbindungen direkt am Tetraaza(14)annulen-Ring sitzen.

Vergleicht man die Thermostabilitäten der vom jeweiligen Annulenchelator ausgehenden Metallderivate untereinander, so bekommt man für die vier zu den Komplexbildungen eingesetzten Übergangsmetalle die folgenden Abhängigkeiten:

Tab. 11	Chelator	<u>TAA-Mt 8</u>
	<u>pa</u> :	Fe > Cu > Co > Ni
	<u>5f</u> :	Cu > Co
	<u>5g</u> :	Cu < Co
	<u>5e</u> :	Fe > Cu > Co > Ni

Innerhalb der bicyclischen Reihe fielen die größeren Thermostabilitäten der biphenylverknüpften Komplexe 9a und 9b gegenüber den annelierten Chelaten 9e, 9g, 9f und 9h bei 800 °C auf. Bei 600 °C rangiert 9g vor 9a.

5.3.2.2. Biphenylverknüpfte und linearannelierte Polycyclen

Wie aus der Tab. 9 zu ersehen ist, ist ausschließlich eine Diskussion der für 800 °C aufgestellten Thermostabilitätsreihe (Kap. 4.2.3.) sinnvoll. Vergleicht man die von den polycyclischen biphenylverknüpften bzw. linearannelierten Chelatoren 7a und 7b stammenden Metall-Komplexe mit gleichem Übergangsmetallatom, so war der jeweilige biphenylartig aufgebaute Polycyclus stets thermostabiler als das entsprechende linearannelierte: 10a(Cu) > 10f(Cu); 10b(Ni) > 10g(Ni); 10c(Co) > 10h(Co). Dieser Sachverhalt ist mit den Eigenschaften der oben beschriebenen Bicyclen vergleichbar.

Die vierfache Methylierung an den Azaannulenen-Ringen der "Template"-Polycyclen 10e und 10j hat eine beachtliche Thermostabilitätserhöhung zur Folge, ganz im Gegensatz zum "Template"-Monocyclus 8l, der instabiler ist als der unsubstituierte Kupfer-Komplex 8a.

Stellt man die Polycyclen 10a bis 10d den Leiterpolymeren 10f, 10g und 10h bezüglich der Zahl der die Annuleneinheiten verknüpfenden Bindungen gegenüber, so wäre eigentlich die größere Thermostabilität auf Seiten der linearannelierten Polycyclen zu erwarten. Bei ihnen müssen zwei Bindungen pyrolytisch aufgebrochen werden im Gegensatz zu den Polycyclen mit nur je einer Bindung ⁷⁰⁾. Die Struktur der Leiterpolymeren ist vergleichbar mit derjenigen von Polyacenen bzw. Polyphenenen, die als graphit-ähnlich aufzufassen sind und die unter N₂ auch zu Graphit pyrolysieren ⁷⁶⁾.

Polyacene sind thermostabiler als Polyphenylene oder als die durch nichtaromatische Molekülgruppen verknüpfte Arylen-Verbindungen ⁷⁶⁾. Vergleichbare Verhältnisse sind bei aromatischen Heterocyclen zu beobachten ^{68,69,71-76)}. Ein Polyacen/Polyphenylen-analoges Verhalten ist nur bei den "Template"-Verbindungen mit 10j(Cr) > 10e(Cu) zu finden.

c. Katalyse und kinetische Untersuchungen der Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon unter Verwendung mono-, bi- und polycyclischer Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe als sauerstoffaktivierende Agentien

In Kapitel 2.2. wurde bereits ein Überblick über die Verwendbarkeit, Leistungsfähigkeit und die Wirkungsweise von N_4 -Chelaten wie Mt-Pc und TAA-Mt als Elektrodenmaterialien in der Brennstoffzelle gegeben sowie in Kapitel 2.3. die Eigenschaften von N_4 - und N_2O_2 -Komplexen als Sauerstoffabsorber und sauerstoffaktivierende bzw. H_2O_2 katalytisch zersetzende Agentien diskutiert.

Diese Arbeiten und besonders eine Patentschrift ⁷⁷⁾ gaben den Anstoß zur Untersuchung der Sauerstoffaktivitäten der TAA-Mt anhand der Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon. In der genannten Patentschrift wird der Einsatz von Eisen-Oktaphenylporphyrazin als sauerstoffaktivierender Katalysator zur Oxidation von Äthylbenzol beschrieben, der nach einer Reaktionszeit von 5 Stunden und bei einer Reaktionstemperatur von 135 °C 55 % Acetophenon erbrachte.

6.1. Versuchsdurchführung und -bedingungen

Die Versuchsanordnung bestand aus einem 30 ml -Durchflußgefäß, dessen Boden eine Gasfritte (G") darstellt, einem Intensivkühler und einer Reihe hintereinandergeschalteter Waschflaschen zur Reinigung des Sauerstoffs. Dieser wurde zuerst durch konz. Schwefelsäure und anschließend über Molekularsieb geleitet, bevor er die eigentliche Reaktionslösung durchströmte. Alle Versuchsreihen zur Ermittlung der Katalyseaktivitäten der Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe sowie nachfolgend die Temperatur- und Zeitabhängigkeiten wurden mit 0,1 Mol (10,62 g) frisch destilliertem Äthylbenzol ohne Lösungsmittel durchgeführt. Die jeweils zugesetzten TAA-Mt-Mengen betrugen stets 10^{-3} Mol bezogen auf je ein Komplexzentrum (komplexierter Struktureinheit) pro Molekül. Somit betrug das Verhältnis Äthylbenzol zu Komplexzentrum immer 100 : 1. Bei Zusätzen von Basen, z.B. von Pyridin oder N,N-Dimethylformamid, wurde Base zu Komplexzentrum im Verhältnis 1 : 1 zugesetzt. Alle Metallkomplexe wurden vor ihrem Einsatz 24 Stunden

lang im Vakuum bei 120 °C ausgeheizt und anschließend unter Stickstoff entnommen.

Nach Beschickung des Gasdurchflußgefäßes mit Äthylbenzol, TAA-Mt- Komplex und gegebenenfalls organischer Base wurde dieses in ein auf 136 °C temperiertes Ölbad getaucht. Diese Temperatur wurde bis auf die Ermittlung der temperaturabhängigen Kinetik für alle Versuche beibehalten.

Der Sauerstoffstrom wurde möglichst klein gehalten, um ein Austreiben des Äthylbenzols aus dem Reaktionsgemisch trotz Intensivkühlung zu verhindern. Nach Beendigung jedes Versuchs wurde das Volumen der Reaktionslösung bestimmt und der eingesetzte Mt-Komplex isoliert, ausgeheizt, gewogen und mittels der Infrarotspektroskopie auf mögliche Strukturveränderungen hin untersucht. Den filtrierten Reaktionslösungen wurden Proben entnommen und diese nach einem IR-spektroskopischen Nachweis von Acetophenon (C=O-Bande bei 1690 bis 1695 cm⁻¹) gaschromatographisch auf das Äthylbenzol/Acetophenon-Verhältnis hin untersucht.

Bei der Ermittlung der Zeit- und der Temperatur-Zeit-Abhängigkeit der Äthylbenzol-Oxidation wurden den Reaktionsgemischen Proben von 0,2 ml entnommen, um den Verlauf der Äthylbenzolabnahme mit fortschreitender Zeit verfolgen zu können. Ansonsten wurde wie oben bereits beschrieben verfahren.

6.2. V Versuchsergebnisse

Tetraaza(14)annulene mit Nickel oder Eisen als Zentralatome erwiesen sich im Rahmen der gewählten Reaktionsbedingungen als nicht geeignet, Sauerstoff zu aktivieren, um so den Oxidationsprozeß von Äthylbenzol zu Acetophenon in Gang setzen zu können. Ausschließlich unter den Kupfer- und Kobalt-Chelaten wurden eine Reihe von Verbindungen gefunden, die gute bis sehr gute Aktivierungseigenschaften zeigten. Es sind die Monocyclen 8c, 8m, 8n und 8o, die Bicyclen 9a und besonders 9g sowie der linearannelierte Polycyclus 10f. Alle anderen Kupfer- und Kobalt-Komplexe erbrachten Acetophenonausbeuten zwischen 0 - 2 Prozent.

Keiner der eingesetzten Chelate ist in Äthylbenzol löslich. Somit in allen Fällen um heterogene Katalysatoren.

Ein wichtiges Merkmal für den positiven Ablauf der Katalysereaktionen war die Tatsache, daß die oben genannten TAA-Mt, ausgenommen die Monocyclen 8m (Cu) und 8o (Cu), nur dann stark sauerstoffaktivierend wirkten, wenn mit dem Metallkomplex gleichzeitig die Zugabe einer organischen Base wie Pyridin oder DMF in den molaren Verhältnissen Komplexzentrum/Base = 1/1 erfolgte. Wurde dieses Verhältnis zugunsten der Base verändert, so wirkte sie deaktivierend. Dieser Sachverhalt, der wichtige Rückschlüsse auf die elektronischen Bindungsverhältnisse in den N_4 -Mt-Chelaten zuläßt, wird später noch diskutiert.

Außer DMF und Pyridin wurden noch Imidazol und Thiophen verwendet, was jedoch zu keinerlei Aktivitätssteigerungen führte. Mit Pyridin wurden die besten Ergebnisse erzielt. In der Tab. 12 wird eine Übersicht über den Wirkungsgrad der TAA-Mt anhand der Acetophenon-Ausbeuten gegeben.

Wurde anstelle des Pyridins Dimethylformamid eingesetzt, so konnten folgende Acetophenon-Ausbeuten erhalten werden: 8c: 1 %; 8n: 11 %; 8o: 3 %. Die nach Versuch I zurückgewonnenen Katalysatoren wurden nach Ausheizen im Vak. bei 120 °C erneut bis zu dreimal (Versuche II - IV, Tab. 12) eingesetzt. Auch nach viermaligem Einsatz zeigten die Komplexe keine strukturellen Veränderungen.

Tab. 12 Acetophenon-Ausbeuten % bei der katalytischen Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon unter Einsatz verschiedener TAA-Mt; Reak.-Zeit: 5h, Reak.-Temp.: 136 °C

		<u>8c</u>	<u>8m</u>	<u>8n</u>	<u>8o</u>	<u>9e</u>	<u>9g</u>	<u>10f</u>
ohne Pyridin		0	10	1	14	0	1	1
mit Pyridin	Vers. I	5	12	15	29	22	56	15
"	"			6	27	9	69	16
"	"			12		20	64	15
"	"					10	67	

Wie aus Tab. 12 zu ersehen ist, erbringt der Einsatz von Verbindung 9g die besten Acetophenon-Ausbeuten; bei Verwendung der anderen Komplexe wurden befriedigende bis gute Ergebnisse erzielt, jedoch waren die Acetophenon-Ausbeuten z.B. bei den Komplexen 8n und 9e zu großen Schwankungen unterworfen. Daher wurde ausschließlich für 9g die temperaturabhängige Kinetik näher untersucht.

6.3. Kinetik der Oxidationsreaktion

6.3.1. Zeitabhängigkeit der Oxidationsreaktion bei 136 °C

Die katalytische Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon unter Verwendung der Annulen-Komplexe 8n, 8o, 9g und 10f wurde hinsichtlich der Abnahme der Äthylbenzol-Konzentration mit fortschreitender Reaktionszeit untersucht. Die Gaschromatogramme der während den Reaktionen entnommenen Proben ließen keine anderen, aus Konkurrenzreaktionen stammenden Substanzen erkennen, wie es z.B. mit Benzoesäure bei Einsatz des Co-Pc ⁷⁸⁾ der Fall ist.

Abb. 26 zeigt die Zeitabhängigkeit der Abnahme der Äthylbenzolkonzentration bei Einsatz verschiedener Katalysatoren. Für den Komplex 9g sind die entsprechenden Graphen den Abb. 28 und 29 zu entnehmen.

Zur Ermittlung der Reaktionsordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes wurde nach der Integrationsmethode vorgegangen ⁷⁹⁾. Dazu wurde der $\lg y$ (y = Molenbruch von Äthylbenzol) gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 27).

Aus Abb. 27 ist ersichtlich, daß es sich um Reaktionen erster Ordnung handelt. Bei Verwendung der Metall-Komplexe 8n und 10f war die Oxidation bereits nach 90 bzw. nach 70 min. beendet, d.h. es fanden keine weiteren Oxidationen statt, obwohl noch der überwiegende Teil der Lösung als Äthylbenzol vorhanden war. Ob es sich um eine Desaktivie-

nung des Katalysators oder die Einstellung eines Gleichgewichtes handelt, konnte nicht ermittelt werden. Die Struktur des Katalysators blieb in jedem Fall erhalten.

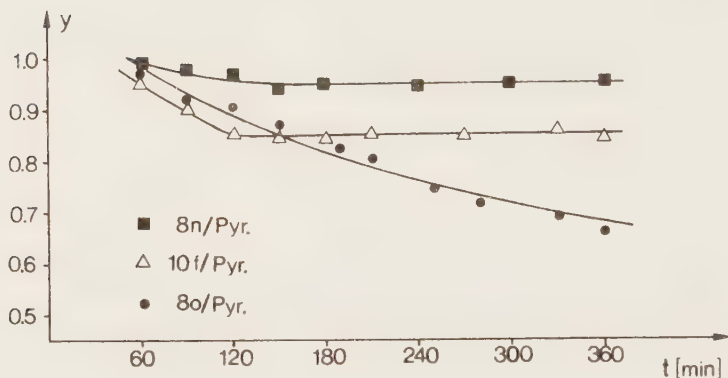


Abb. 26 Abnahme der Äthylbenzol-Konzentration als Molenbruch y in Abhängigkeit der Reaktionszeit und des als Katalysator eingesetzten TAA-Mt

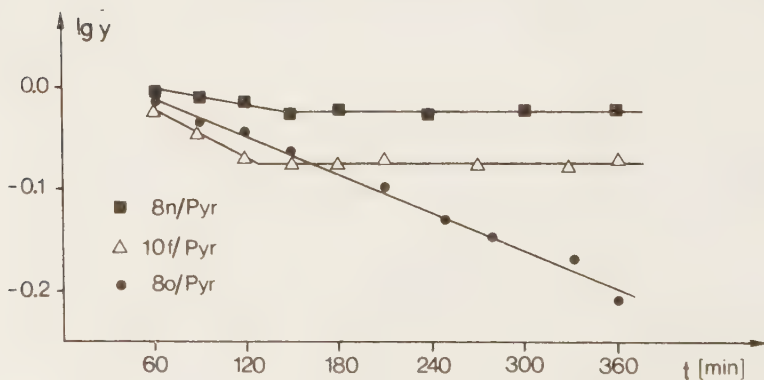


Abb. 27 Logarithmische Zeitabhängigkeit des Molenbruchs y von Äthylbenzol

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung $k_1 (\text{min}^{-1})$ wurden aus den Steigungen der Geraden der $\lg y = f(t)$ -Graphen nach den folgenden Gleichungen (7) ermittelt:

$$\text{nach Glg (6) } \lg c = - k_1 t/2,303 + \lg c_0$$

ergibt sich für den Molenbruch y des Äthylbenzols

$$\text{Glg (7) } \lg y = - k_1 t/2,303 ; \lg y_0 = 0 \text{ für } y_0 = 1.$$

$$\text{Da Glg (8) } m = - k_1/2,303$$

die Graphensteigungen beschreibt,

gilt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die Gleichung

$$\text{Glg (9) } k_1 = - 2,303 m .$$

Die berechneten k_1 -Werte sind in der Tab. 13 zusammengestellt.

Tab. 13 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 erster Ordnung für einige TAA-Mt

Verbindung	Gültigkeitsbereich t (min)	k_1 (min^{-1})
<u>8n</u>	60 - 150	$5,63 \cdot 10^{-4}$
<u>10f</u>	60 - 130	$1,74 \cdot 10^{-3}$
<u>8o</u>		$1,44 \cdot 10^{-3}$
<u>9g</u>		$4,64 \cdot 10^{-3}$

6.3.2. Temperatur - Zeit-Abhängigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kinetik eignete sich das System Äthylbenzol/9g/Pyridin besonders gut, da eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Acetophenonausbeuten erreicht werden konnte. Experimentell wurde hier wie bei der Bestimmung der Zeitabhängigkeit (Kap. 6.3.1.) verfahren. Die Reaktionsgeschwindigkeiten für die verschiedenen Temperaturen werden in der Abb. 28 als Molenbruch y und in Abb. 29 als $\lg y$ gegen die Zeit t (min) wiedergegeben.

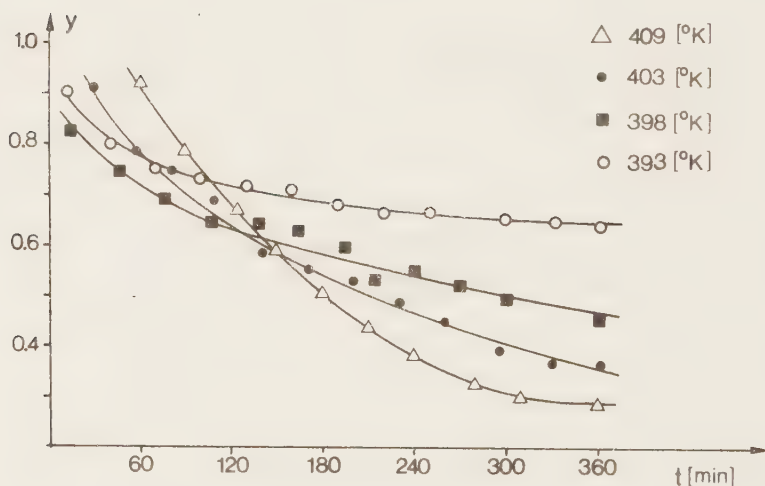


Abb. 28 Zeitabhängigkeit des Molenbruchs y von Äthylbenzol bei verschiedenen Reaktionstemperaturen

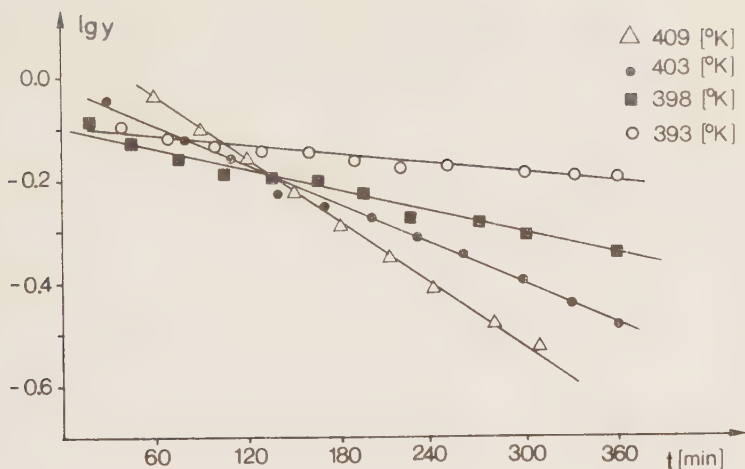


Abb. 29 Logarithmische Zeitabhängigkeit des Molenbruchs y von Äthylbenzol bei verschiedenen Temperaturen

Alle vier Isothermen erfüllen die Bedingungen eines Reaktionsgeschwindigkeitsgesetzes erster Ordnung. Nach Glg (9) ließen sich aus den Steigungen der vier Geraden (Abb. 29) die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^T sowie die dazugehörigen Halbwertszeiten $t_{1/2} = \lg 2/k_1^T$ (Glg 10) ermitteln:

Tab. 14 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1^T (min^{-1}) und Halbwertszeiten $t_{1/2}$ für vier verschiedene Temperaturen (s.a. Abb. 30)

T ($^{\circ}\text{K}$)	k_1^T (min^{-1})	Halbwertszeit $t_{1/2}$ (min)
■ 393	$9,52 \cdot 10^{-4}$	728,2
▲ 398	$1,56 \cdot 10^{-4}$	144,5
□ 403	$2,95 \cdot 10^{-3}$	234,5
△ 409	$4,64 \cdot 10^{-3}$	143,5

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird im

$\lg k_1^T - \frac{1}{T}$ -Diagramm in Abb. 30

dargestellt. Aus der Steigung der Geraden ließ sich nach Glg (11) die Arrhenius'sche (experimentelle) Aktivierungsenergie E_A errechnen, die sich hier zu einem Wert von 31.64 kcal/Mol ergibt.

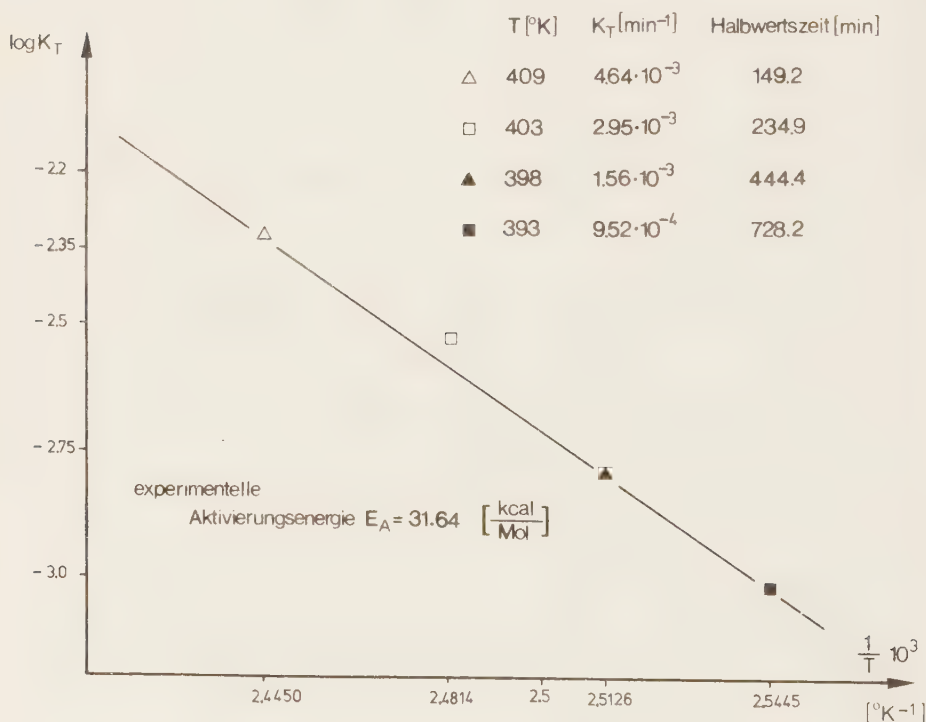


Abb. 30 Arrhenius-Diagramm für die Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon

$$\text{Glg (11)} \quad \lg k_1^T = - E_A / 2.303 R T + \text{const.}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* , die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und die Aktivierungsentropie ΔS^* lassen sich nach den Glg (12) bis (14) berechnen:

$$\text{Glg (12)} \quad \Delta G^* = - R T (\ln h/k + \ln k_1^T/T)$$

$$\text{Glg (13)} \quad \Delta H^* = E_A - R T$$

$$\text{Glg (14)} \quad \Delta S^* = R \ln k_1^T h/k T \exp (- \Delta H^*/R T)$$

k = Boltzmann-Konstante; T = Temperatur in $^{\circ}\text{K}$;

R = Gaskonstante

Damit ergeben sich für die beiden Grenzwertisothermen folgende Werte:

$$E_A = 31,64 \text{ (kcal / Mol)}$$

$$1.) \text{ für } T = 393 \text{ }^{\circ}\text{K} \text{ mit } k_1^T = 9,52 \cdot 10^{-4} \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G^* = 31.83 \text{ (kcal/Mol)}; \quad \Delta H^* = 30.86 \text{ (kcal/Mol)};$$

$$\Delta S^* = - 2.48 \text{ (cal/grd Mol)}$$

$$2.) \text{ für } T = 409 \text{ }^{\circ}\text{K} \text{ mit } k_1^T = 4,64 \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta G^* = 31.87 \text{ (kcal/Mol)}; \quad \Delta H^* = 30.83 \text{ (kcal/Mol)};$$

$$\Delta S^* = - 2.56 \text{ (cal/grd Mol)}$$

6.3.3. Diskussion der Versuchsergebnisse

Die durchgeführten Oxidationen im gewählten System Äthylbenzol/TAA-Mt-Komplex/Pyridin stellen auf Grund der Unlöslichkeit der Metallchelate in Äthylbenzol heterogene Katalysen in einem Feststoff-Lösungssystem dar. Dabei müssen die eingesetzten Annulen-Komplexe, die ja eine quadratisch-planare Konfiguration besitzen ²⁾, zwei wichtige Voraussetzungen erfüllen, sollen sie sauerstoffaktivierend wirken:

Die Übergangsmetallatome in den Komplexzentren dürfen unter den gewählten Arbeitsbedingungen bei der Umsetzung mit Sauerstoff nicht irreversibel oxidiert werden.

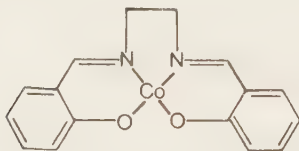
Die Sauerstofffixierung an den Zentralatomen der Chelate muß unter den zugrunde gelegten Reaktionsbedingungen reversibel verlaufen.

Während einige Kupfer- und Kobalt-Komplexe diese beiden Bedingungen erfüllen, läßt sich das für die Nickel- und Eisen-Chelate auf Grund der experimentellen Befunde nicht sagen. Über die starke Sauerstoffbindung an die Eisen-Komplexe wurde bereits in Kapitel 5 (Thermostabilitäten) berichtet. HILLER, DIMROTH und PFITZNER ²⁾ beschrieben das Verhalten des Nickel-Annulens 8b gegenüber Sauerstoff in schwefelsauren Lösungen, in denen $(-TAA-Ni-O-)_n$ -verknüpfte Polymerisationsprodukte gebildet werden, womit ja beide oben genannten Bedingungen nicht erfüllt sind.

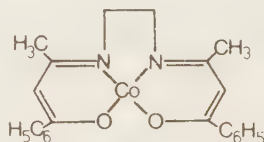
Bei den mit Erfolg eingesetzten Kupfer- und Kobalt-Tetraazaannulenen war die Anwesenheit einer definierten Menge Pyridins ausschlaggebend.

Eine diesbezügliche Ausnahme sind die Verbindungen 8m (Cu) und 8o (Cu), was jedoch nur einen scheinbaren Widerspruch darstellt.

Bei Untersuchungen einkerniger Sauerstoff - Kobalt - Chelate wie des (2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)diphenylato)kobalt(II) (Verbindung I) ⁵¹⁾ und des (4,4'-Äthylen-dinitrilo-di-2-pentanonato)kobalt(II) (Verbindung II) ⁵¹⁾,



Verbindung I



Verbindung II

Abb. 31 Verbindung I: (2,2'-Äthylenbis(nitrilomethylidin)-diphenylato)kobalt(II); Verbindung II: (4,4'-Äthylen-dinitrilo-di-2-pentanonato)kobalt(II)

die im freien Zustand als quadratisch-planare Komplexe in einer Co-d^7 - "low spin"-Konfiguration vorliegen, ergab sich, daß ihr hervorragendes Sauerstoffaktivierungsvermögen nur in Gegenwart einer starken organischen Base wie Pyridin oder Imidazol erreicht wurde ⁵¹⁾.

Ähnliches gilt auch für quadratisch-planare, biochemisch interessante Systeme wie die Komplexe aus monomeren Aminosäuren und Kupfer(II), Kobalt(II) und Eisen(II) ⁵⁶⁾.

Betrachtet man die elektronischen Verhältnisse in den Co-N_4 -Chelaten, so befindet sich in der d^7 - "low spin"-Konfiguration des quadratisch-planaren Komplexes nur ein ungepaartes Elektron im d_{xy} -Orbital, das energetisch über den paarig besetzten d_{xz} -, d_{yz} - und d_{z^2} -Orbitalen liegt und einer Bindung zum Sauerstoffmolekül nicht zur Verfügung steht. Eine direkte Bindung an einen solchen Komplex wäre nur bei einer d^7 - "high spin"-Konfiguration möglich, die allerdings bisher nicht nachgewiesen werden konnte ⁸⁰⁾.

Bei den als Beispiele herangezogenen Verbindungen I und II (s. Abb. 31) wird im ersten Schritt Pyridin als fünfter Ligand an das Kobalt-Zentralatom angelagert, wodurch sich nun eine quadratisch-pyramidale Komplexkonfiguration ausbildet. In dieser liegt das jetzt nur mit einem Elektron besetzte d_{z^2} - energetisch über dem paarig besetzten d_{xy} -Orbital. Dieser elektronische Konfigurationswechsel ist die Voraussetzung zum zweiten Schritt, dem Bindungsvermögen gegenüber molekularem Sauerstoff, der als sechster Ligand eine abermalige Elektronenkonfigurationsänderung zum oktaedrischen Komplex bewirkt. In Abb. 32 seien die energetischen Verhältnisse für die d-Orbitale bei einem Übergang vom quadratisch-planaren über den quadratisch-pyramidalen zum oktaedrischen Koordinationszustand wiedergegeben ⁵¹⁾.

Da der soeben diskutierte Sachverhalt auch bei den in dieser Arbeit behandelten Komplexen gefunden wurde, läßt sich für die Sauerstoffaktivierung ein analoger Mechanismus postulieren, wie ihn Abb. 33 zeigt. Es handelt sich somit um eine oktaedrische Transaktivierung.

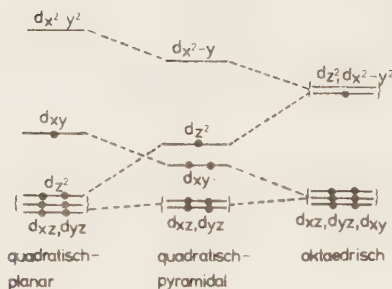


Abb. 32 Energieniveaus der d-Orbitale von Kobalt in verschiedenen Umgebungen

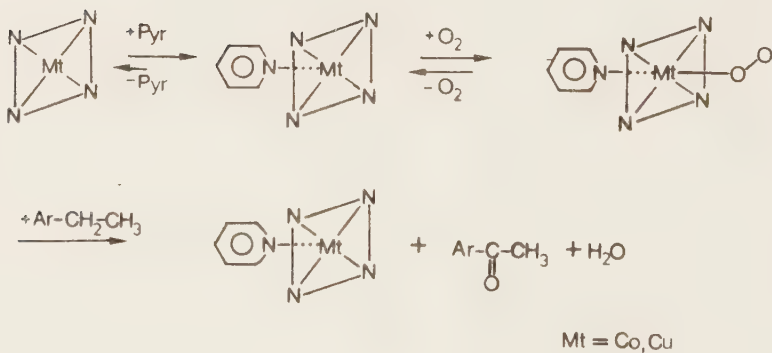


Abb. 33 Reaktionsmechanismus zur katalytischen Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Sauerstoffaktivitäten von den Chelatorgerüsten beim Übergang von den mono- und bicyclischen zu den polycyclischen TAA-Mt nahmen diese vom Mono- zum Bicyclus zu, fielen aber beim Polycyclus wieder ab.

Innerhalb der monocyclischen Reihe war eine Zunahme der Sauerstoffaktivitäten, von der Verbindung Sp abgesehen, beim Austausch der Benzogruppen von Sc gegen Pyridogruppen zu Sm,n,o zu verzeichnen.

Große Bedeutung kam den oben bereits angesprochenen molaren Verhältnissen von Pyridin /Komplexzentrum zu, das bei optimaler Katalysatoraktivität 1 : 1 betrug. Mit zunehmender Änderung dieses Verhältnisses zugunsten des Pyridins sank die Aktivität, um bei einem Verhältnis 10 : 1 gänzlich auszubleiben. Dies kann nur auf eine bereits im ersten Schritt erfolgende Umwandlung der quadratisch-planaren Metall-Annulene in oktaedrische mit Pyridin als 5. und 6. Ligand zurückzuführen sein. Die Anlagerung von Sauerstoff ist nun blockiert, da die Pyridin-Co-Bindung offensichtlich stärker ist als die Sauerstoff-Co-Bindung und folglich eine Austauschreaktion von Sauerstoff gegen Pyridin nicht möglich ist. An anderer Stelle werden Austauschreaktionen komplexgebundenen Pyridins gegen verschiedene Molekül- oder Atom-Gruppen beschrieben ⁸⁴⁾.

Die monocyclischen Komplexe Sm und So benötigten keinen Pyridinzusatz. Die in diesen Verbindungen enthaltenen Pyrido-Einheiten übernehmen die Rolle des Pyridins und wirken somit intermolekular aktivierend.

7. Elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten

Die hierzu eingesetzten TAA-Mt 8, 9 und 10 wurden in Festsubstanz (als Pulverpresslinge) auf ihre Gleichstromdunkelleitfähigkeiten ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) mit Hilfe einer bereits an anderer Stelle beschriebenen Meßanordnung^{28,35)} innerhalb eines Temperaturbereiches von 298 bis 363 °K untersucht. Außer den Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeiten ($\lg \sigma = f(1/T)$) wurden deren Druckabhängigkeit (als $\lg \sigma = f(p)$) sowie die Stromspannungscharakteristika (als $\lg I = f(\lg E)$; E = Feldstärke in V/cm) ermittelt. Alle Messungen wurden im Vakuum bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeiten von σ wurden mit fallender Temperatur bestimmt. Eine Reihe von Proben wurde mit o-Chloranil im Molverhältnis o-Chloranil : TAA-Mt-SE = 0,1 dotiert. Sowohl die dotierten wie auch die undotierten Proben wurden vor dem Pressen der Substanztabletten 10 min lang im Kugelschlagmörser pulverisiert. Die elektrischen Gleichstromdunkelleitfähigkeiten errechneten sich nach

$$\text{Glg (15)} \quad \sigma = I d / U q$$

σ = spez. el. Dunkelleitfähigkeit. ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

I = Stromstärke (A)

d = Tablettendicke (cm)

U = Arbeitsspannung (V)

q = Oberfläche der Meßelektroden (cm^2)

$$\text{Glg (16)} \quad \lg \sigma : \lg \sigma_0 - (E_a / 2,303 \cdot 2 k) \quad 1/T$$

σ_0 = spez. el. Leitfähigkeit bei unendlich hoher Temperatur ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

E_a = thermische Aktivierungsenergie (eV)

k = Boltzmann-Konstante

T = Temperatur (°K)

Aus Glg (16) ließen sich die thermischen Aktivierungsenergien E_a der Dunkelleitfähigkeiten mit

$$\text{Glg (17)} \quad E_a = - 2,1 \cdot 10^4 \cdot m$$

berechnen, wobei die Steigungen m in den Diagrammen für $\lg \sigma = f(1000/T)$ entnommen wurden. Die Werte von σ_0 konnten damit nach

$$\text{Glg (18)} \quad \lg \sigma_0 = \lg \sigma - m \cdot 1/T$$

erhalten werden.

7.1. Versuchsergebnisse

7.1.1. Temperaturabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten

In Tab. 15 werden die Dunkelleitfähigkeiten σ_{298} und σ_{363} für die Grenzwerttemperaturen $T = 298^\circ \text{K}$ und $T = 363^\circ \text{K}$, die den $\lg \sigma = f(1000/T)$ -Diagrammen entnommen wurden, sowie die sich daraus ableitenden Werte für die thermischen Aktivierungsenergien E_a (eV) und σ_0 ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$) angeben. Die Messungen wurden bei einer konstanten Spannung von $U = 85$ (V) und einem konstanten Druck $p = 1580$ (kp/cm^2) durchgeführt.

Tab. 15 Leitfähigkeitswerte einer Reihe mono-, bi- und polycyclischer undotierter und dotierter TAA-Mt (* = mit o-Chloranil dotiert)

Verbindung	Mt	σ_{298} ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_{363} ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	σ_0 ($\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	E_a (eV)
<u>8a</u>	Cu	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$	0,89
<u>8b</u>	Ni	$1,8 \cdot 10^{-15}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	$6,3 \cdot 10^{+8}$	2,25
* <u>8b</u>	Ni	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,52
<u>8c</u>	Co	$7,9 \cdot 10^{-13}$	$8,3 \cdot 10^{-11}$	4,9	1,33
<u>8d</u>	Fe	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,20

(Forts. Tab. 15)

<u>8c</u>	Cu	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,93
<u>8f</u>	Cu	$2,8 \cdot 10^{-10}$	$7,8 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	0,96
<u>8g</u>	Cu	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1,01
<u>8h</u>	Cu	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,5	1,26
<u>8i</u>	Ni	$4,0 \cdot 10^{-14}$	$4,3 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	1,36
<u>8j</u>	Co	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$3,1 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1,26
<u>8o</u>	Cu	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	1,04
<u>8q</u>	Cu	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	0,3	1,10
<u>8r</u>	Ni	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$5,8 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,91
* <u>8r</u>	Ni	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	0,18
<u>8s</u>	Co	$3,2 \cdot 10^{-14}$	$5,8 \cdot 10^{-12}$	$4,9 \cdot 10^{-2}$	1,43
<u>8u</u>	Cu	$2,5 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,11
<u>8b</u>	Ni	$8,5 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-8}$	2,0	1,11
* <u>9b</u>	Ni	$2,6 \cdot 10^{-8}$			
<u>9c</u>	Co	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$8,9 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,78
<u>9e</u>	Cu	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	0,3	1,03
<u>9f</u>	Ni	$7,9 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,1	1,09
* <u>9f</u>	Ni	$2,0 \cdot 10^{-8}$			
<u>9g</u>	Co	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$9,2 \cdot 10^{-3}$	1,14
<u>9h</u>	Fe	$6,7 \cdot 10^{-13}$	$6,6 \cdot 10^{-10}$		1,98
<u>10a</u>	Cu	$1,9 \cdot 10^{-14}$	$8,7 \cdot 10^{-12}$	13,4	1,76
<u>10b</u>	Ni	$3,7 \cdot 10^{-14}$	$4,2 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,36
<u>10c</u>	Co	$3,0 \cdot 10^{-15}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$		2,08
<u>10e</u>	Cu	$3,8 \cdot 10^{-13}$	$4,5 \cdot 10^{-11}$	0,2	1,37

(Forts. Tab. 10)

<u>10f</u>	Cu	$3,4 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-10}$	1,8	1,39
<u>10g</u>	Ni	$6,3 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,97
* <u>10g</u>	Ni	$1,0 \cdot 10^{-8}$			
<u>10h</u>	Co	$9,1 \cdot 10^{-10}$	$8,3 \cdot 10^{-8}$	80,0	1,30
<u>10i</u>	Fe	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	0,81
<u>10j</u>	Cu	$1,4 \cdot 10^{-12}$	$3,2 \cdot 10^{-9}$		2,23

7.1.2. Isotherme Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten

Die Druckabhängigkeiten von σ wurden bei $T = 303^{\circ}\text{K}$ und bei $U = 85$ (V) im Druckbereich von $400 - 3630$ (kp/cm^2) gemessen. Die Abb. 34 - 36 geben eine Reihe charakteristischer Beispiele für die Druckabhängigkeiten wieder.

7.1.3. Strom - Spannungs - Charakteristika

Die Abhängigkeiten des Elektronenflusses durch die Proben als Stromstärke I (A) von der Spannung U (V) bzw. der Feldstärke E (V/cm) wurden bei $T = 303^{\circ}\text{K}$ und einem konstanten Druck von 1580 (kp/cm^2) im Spannungsbereich von 10 bis 330 (V) ermittelt. Die Strom-Spannungs-Charakteristika $\lg I = f(\lg E)$ sind den Abb. 37 - 39 zu entnehmen.

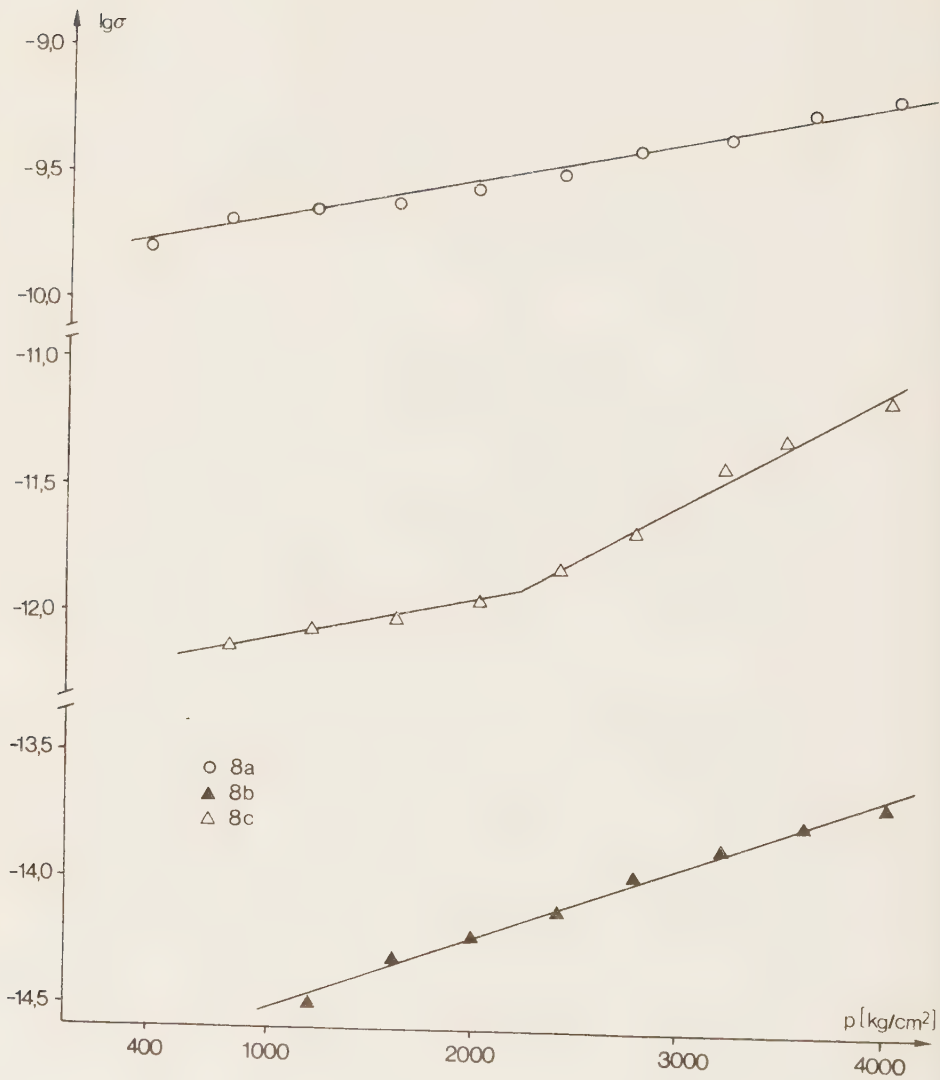
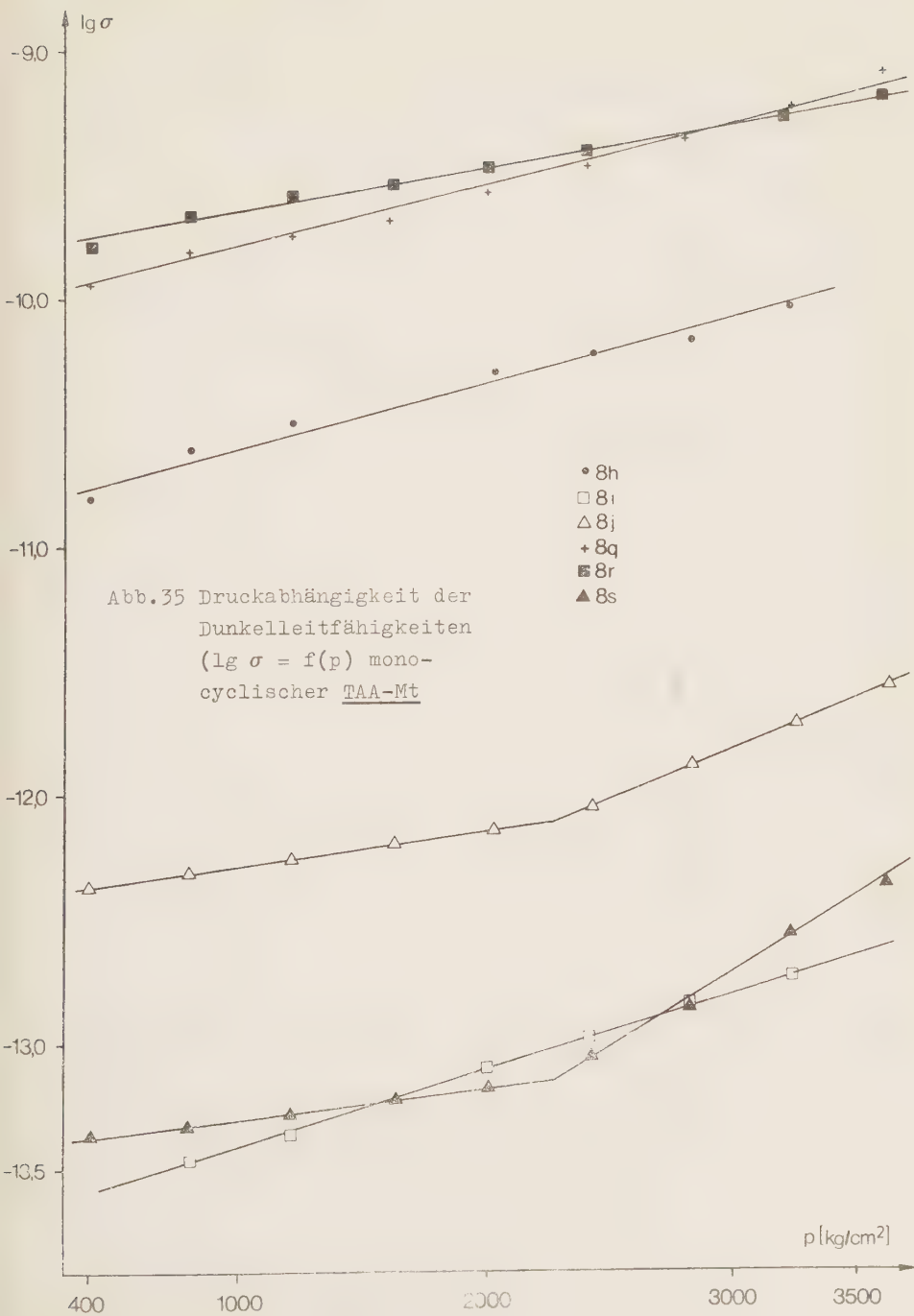


Abb. 34 Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten
($\lg \sigma = f(p)$) monocyclischer TAA-Mt



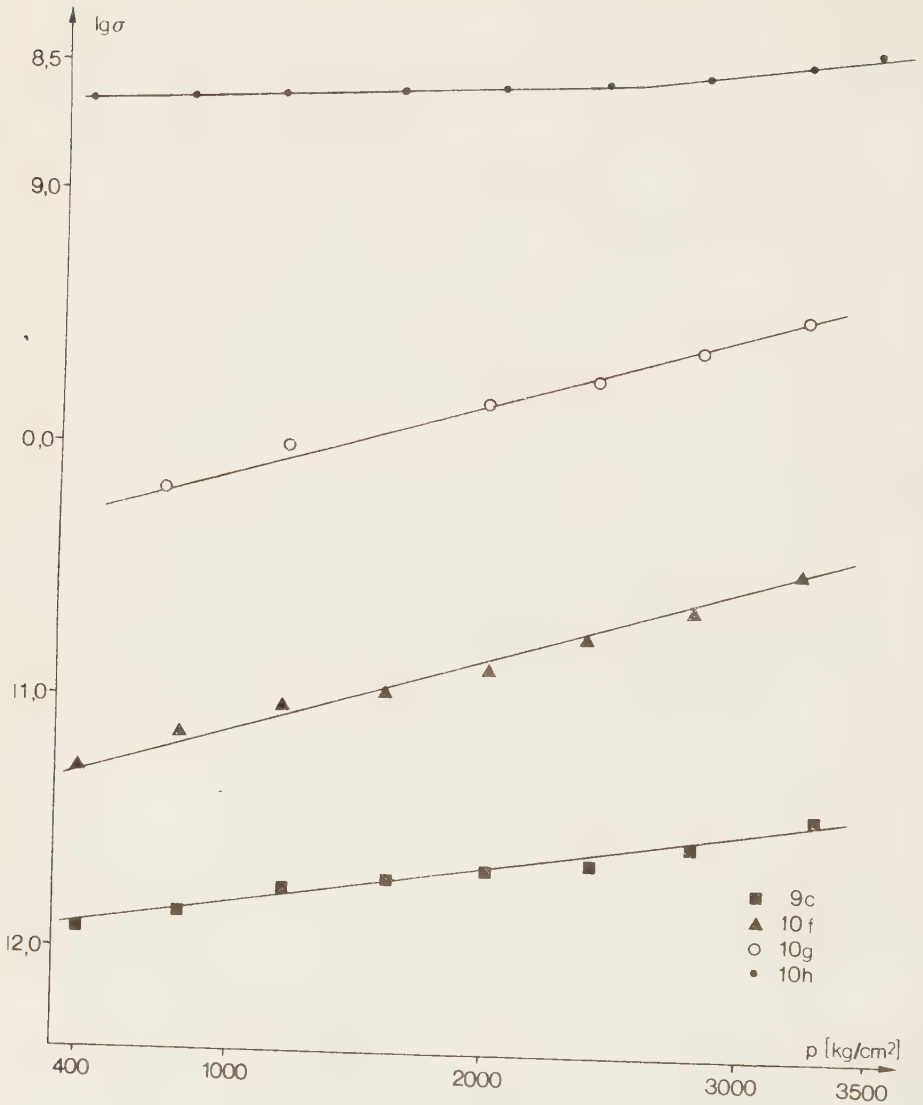


Abb. 36 Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten ($\lg \sigma = f(p)$) bi- und polycyclischer TAA-Mt

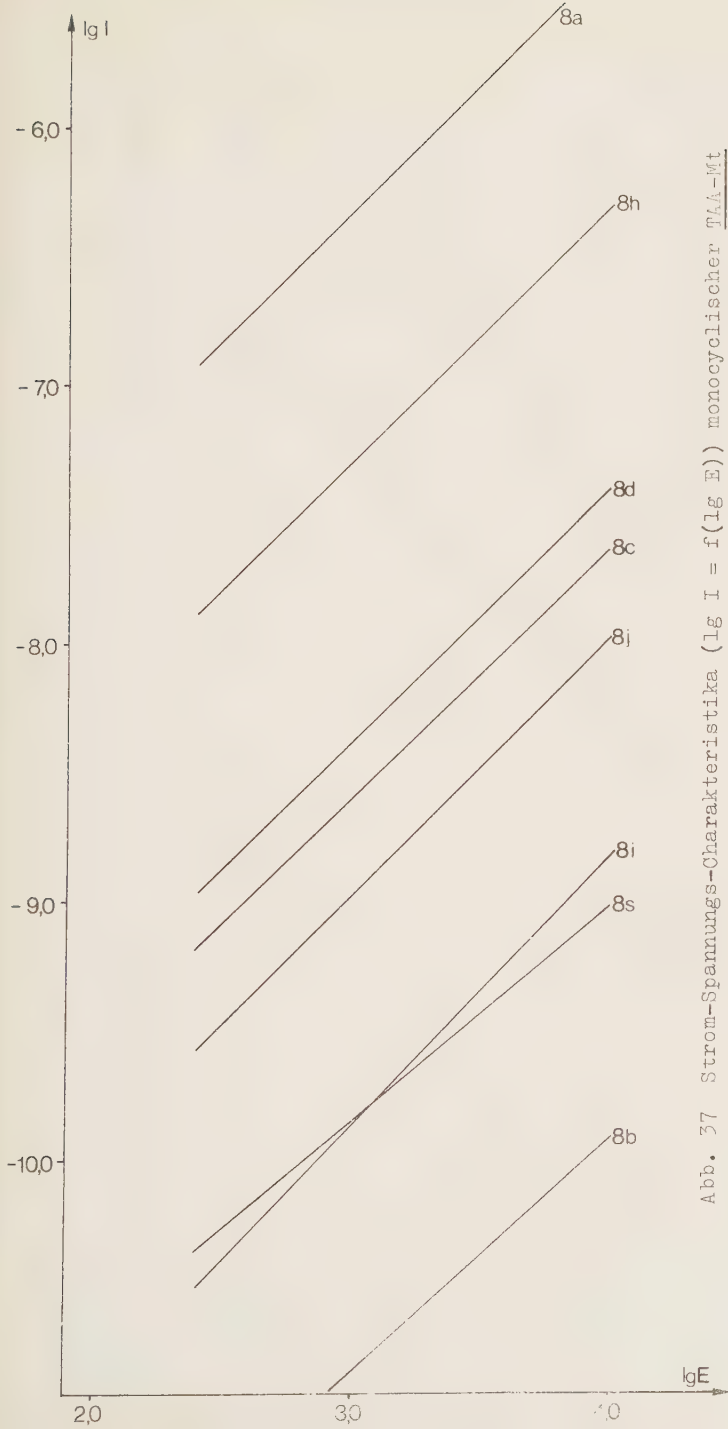


Abb. 37 Strom-Spannungs-Charakteristika ($\lg I = f(\lg E)$) monocycluscher TAA-Mt

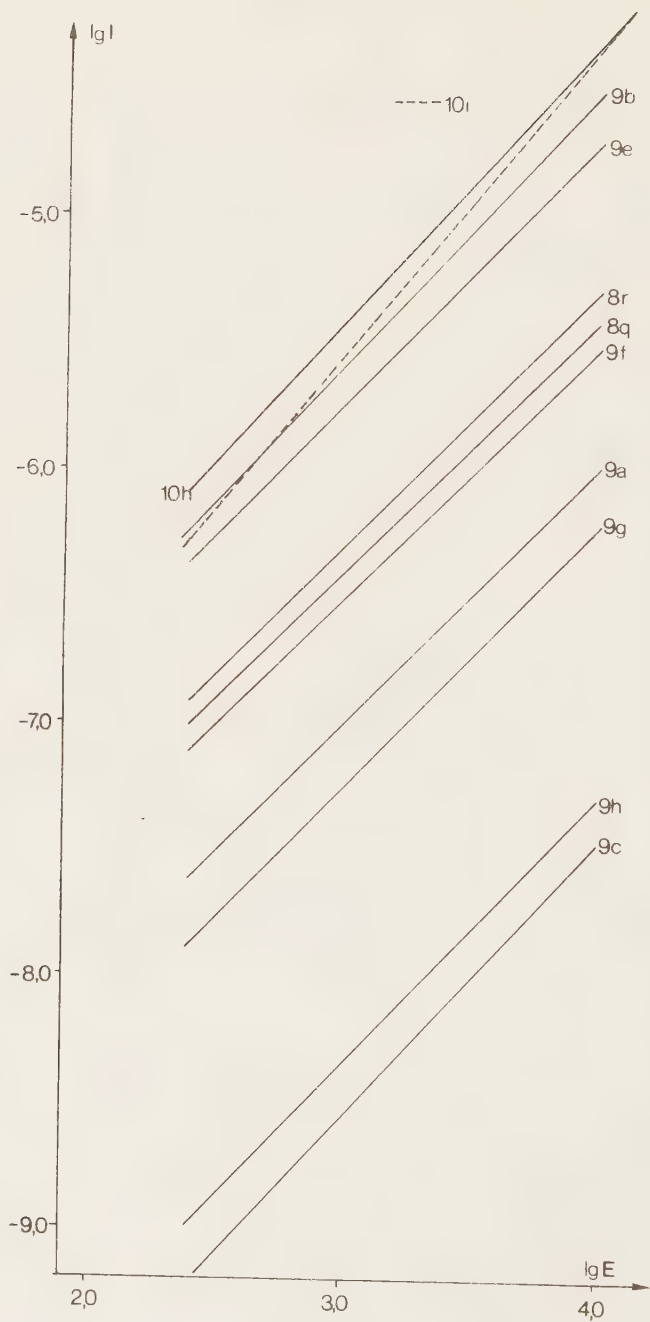


Abb. 38 Strom-Spannungs-Charakteristika ($\lg I = f(\lg E)$) vi- und polycyclischer TAA-Mt

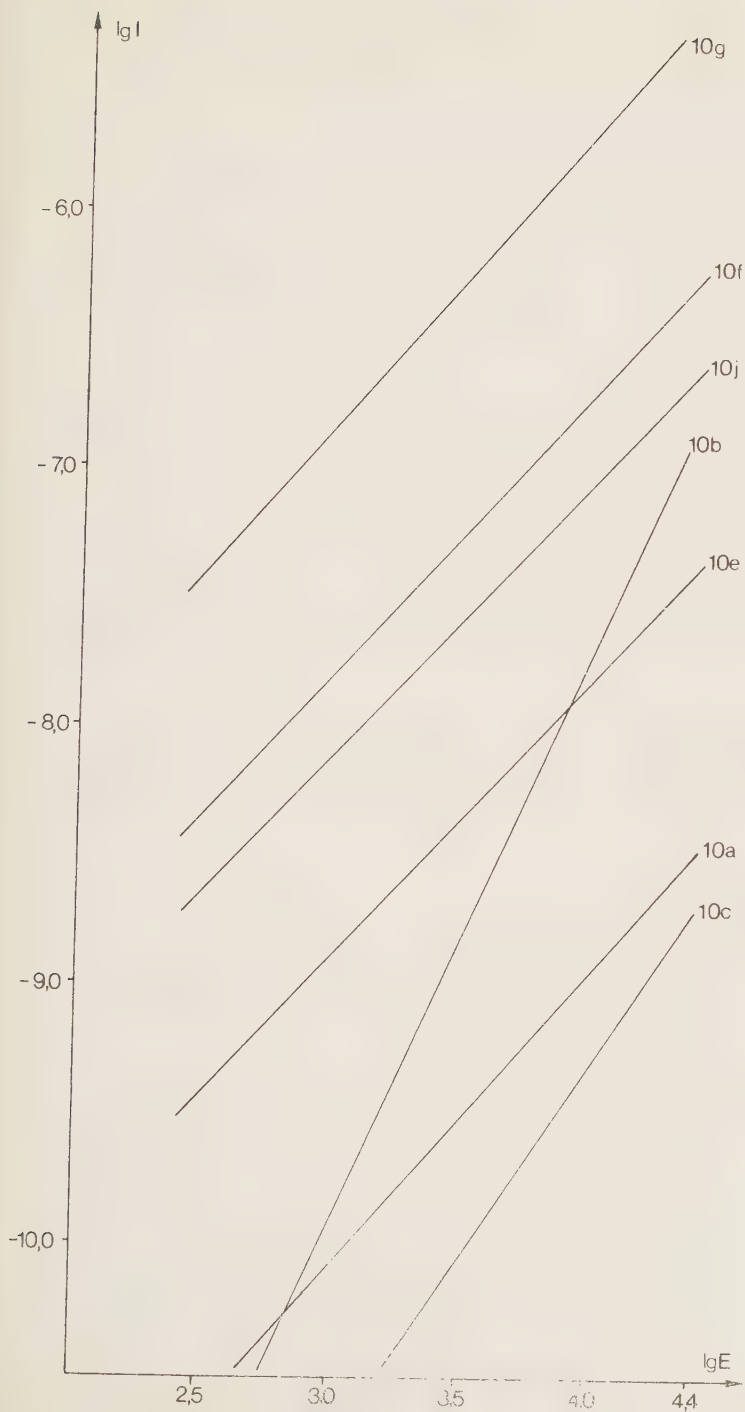


Abb. 59 Strom-spannungs-Charakteristika ($\lg I = f(\lg E)$) polycyclischer PAH-Mt

... Diskussion der Meßergebnisse

7.2.1. Temperatur-Abhängigkeiten

Beim Übergang von den mono- über die bi- zu den polycyclischen TAA-Mt fiel in erster Linie auf, daß wesentliche Leitfähigkeitssteigerungen in Richtung der Polycyclen, besonders der linearannelierten Polycyclen, nicht erfolgte, wie es z.B. bei monomerem zu polymerem Cu-Pc der Fall ist.

Innerhalb der monocyclischen TAA-Mt-Reihe konnten charakteristische Abhängigkeiten der Dunkelleitfähigkeiten von Substituenten wie Methylgruppen oder annelierten Pyrido- und Naphtho-Gruppen nicht festgestellt werden. Bei den Bicyclen besaßen die linearannelierten Verbindungen 9e und 9g bessere Dunkelleitfähigkeiten als die biphenyl-verknüpften 9a und 9c, wie es auch bei den polycyclischen linearannelierten TAA-Mt 10f - i zu beobachten und zu erwarten war.

Interessanter war die Betrachtung der Abhängigkeit der Leitfähigkeiten σ_{298} und der thermischen Aktivierungsenergien E_a von den Zentralmetallatomen bei gleichem Chelatbildner:

a) Monocyclen

Chelatbildner	<u>TAA-Mt 8</u>	<u>TAA-Mt 8</u>
	Reihenfolge für σ_{298}	Reihenfolge für E_a
<u>5a</u>	Cu > Fe > Co > Ni	Cu < Fe < Co < Ni
<u>5e</u>	Cu > Co > Ni	Cu = Co < Ni
<u>5i</u>	Cu $\approx$ Ni > Co	Ni < Cu < Co

b) Bicyclen

Chelatbildner	<u>TAA-Mt 9</u>	<u>TAA-Mt 9</u>
	Reihenfolge für σ_{298}	Reihenfolge für E_a
<u>6a</u>	Ni > Cu > Co	Ni = Cu < Co
<u>6b</u>	Cu > Ni > Co > Fe	Cu < Ni < Co < Fe

c) Polycyclen

(einschließlich der "Template"-Polycyclen 10e und 10j)

Chelatbildner	<u>TAA-Mt 10</u>	<u>TAA-Mt 10</u>
	Reihenfolge für σ_{298}	Reihenfolge für E_a
<u>7a</u>	Cu(<u>10e</u>) > Cu > Co > Ni	Ni < Cu(<u>10e</u>) < Cu < Co
<u>7b</u>	Co Fe Ni Cu Cu(<u>10j</u>)	Fe < Ni < Co < Cu < Cu(<u>10j</u>)

Ein Vergleich der im Vakuum gemessenen Leitfähigkeiten von Cu-TAA und Cu-Pc ergibt folgendes Bild:

monomeres α -Cu-Pc ²⁸⁾ :	$\sigma_{298} \approx 10^{-9}$	($\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)
monomeres β -Cu-Pc ²⁸⁾ :	$\sigma_{298} \approx 10^{-13}$	(" ")
polymeres Cu-Pc ⁶²⁾ :	$\sigma_{298} \sim 10^{-2} - 10^{-8}$	(" ")
monocycl. TAA-Cu(<u>8a</u>) :	$\sigma_{298} \approx 10^{-10}$	(" ")
bicycl. TAA-Cu(<u>9e</u>) :	$\sigma_{298} \approx 10^{-8}$	(" ")
polycycl. TAA-Cu(<u>10f</u>) :	$\sigma_{298} \approx 10^{-12}$	(" ")

α -Cu-Pc und das monocyclische TAA-Cu 8a sowie noch das bicyclische TAA-Cu 9e waren recht gut vergleichbar, während die polycyclischen TAA-Cu gegenüber dem polymeren Cu-Pc stark abfielen. Den polymeren Mt-Pc liegen bekanntlich eine Reihe von präparativen und strukturellen Voraussetzungen zugrunde. Die am besten leitenden polymeren Mt-Pc wurden in der Schmelze bei hohen Temperaturen dargestellt und nach Reaktionsende längere Zeit nachgetempert. Diese Darstellungs-

methode führte stets zu guter Kristallinität der Polymeren wie auch zu einem wesentlich höheren Vernetzungsgrad gegenüber der anderen Möglichkeit, dieselben Polymeren aus hochsiedenden Lösungsmitteln zu synthetisieren, was einen geringeren Vernetzungsgrad, eine röntgenamorphe Struktur ⁶⁴⁾ und damit auch schlechtere Dunkelleitfähigkeiten infolge reduzierten bzw. gestörten intra- bzw. intermolekularen Ladungsträgertransportes bedingt.

Solche durch die Synthese verursachten Abhängigkeiten der Dunkelleitfähigkeiten konnten insbesondere für die bi- und polycyclischen TAA-Mt nicht untersucht werden, da diese Verbindungen nur in Lösung herstellbar waren. Entsprechend den Erfahrungen mit der Präparation polymerer Mt-Pc in Lösung konnte aber angenommen werden, daß die polycyclischen TAA-Mt große amorphe Bereiche enthalten und nicht hochmolekular vorliegen.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen polymeren Mt-Pc und linearannelierten polycyclischen TAA-Mt ist, daß letztere nur eine eindimensionale Bänderstruktur besitzen, während den polymeren Mt-Pc eine zweidimensionale, blattartige Struktur zukommt, die einen zweidimensionalen intramolekularen Ladungstransport ermöglicht.

Bei Mt-Pc lassen sich Resonanzstrukturen mit cyclisch konjugierten 18- π -Elektronen-Systemen formulieren, die somit aromatischen Charakter besitzen. Dagegen ist es für die TAA-Mt nicht möglich, auch unter Einbeziehung der Benzolringe ein cyclisch konjugiertes 14- π - oder 18- π -Elektronen-System in einer Resonanzstruktur zu formulieren, wie Abb. 2 (Kap. 2.1.) zeigt: aus der dianionischen Resonanzstruktur des TAA-Mt (F6) resultiert lediglich ein 16- π -Elektronen-System. Aus Resonanzstruktur TAA-Mt (F5) ist ersichtlich, daß eine Konjugation über die Stickstoffatome erschwert ist und ebenfalls kein konjugiertes 14- π - oder 18- π -Elektronen-System vorliegt.

Berücksichtigt man die nichtbindenden Elektronenpaare an den Stickstoffatomen der N--Mt-Gruppen einmal nicht, so kann man eine Aufteilung der Resonanzstruktur TAA-Mt (F5) in zwei 6- π -Elektronen-Systeme vornehmen, die aber ebensowenig eine vollständige Einbeziehung der benzolischen π -Elektronen in die Teilsysteme als sinnvoll erscheinen läßt, da eine Aromat-

Die UV-Messungen der Komplexe 8c und 8j sowie der Polycyclen 10a und 10b lieferten die UV-Messungen (Kap. 4.3.1.).

Weitere Substitutionen an den Benzolringen durch Methylgruppen oder Linearannelierungen beim Übergang von den mono- und bicyclischen zu den polycyclischen TAA-Mt führten zu großen Veränderungen der längstwelligen Absorptionen, die von den monocyclischen TAA-Mt ausgehend maximal 120 nm betrugen. Während die längstwellige Absorption des monocyclischen Cu-Pc bereits bei etwa 680 nm ⁽²⁵⁾ zu finden ist, geht diese bei den polycyclischen, linearannelierten TAA-Mt nicht über 620 nm hinaus. Dieser Sachverhalt weist auf die eingeschränkte Einbeziehung der benzolischen π -Elektronen in die π -Elektronen-Resonanzstrukturen der TAA-Mt hin. Die Folge ist ein gehemmter intramolekularer Ladungstransport.

Bei den Polycyclen 10a - e kommt hinzu, daß ihre Annulenylen-Einheiten, die nur durch Einfachbindungen miteinander verknüpft sind, im Festkörper unterschiedliche Ausrichtungen einnehmen, d.h. ihre planaren TAA-Mt-SE gegeneinander verdreht sein können, was zu einer Erschwerung des intramolekularen Ladungsträgertransportes führt.

7.2.2. Druckabhängigkeit der Dunkelleitfähigkeiten und Strom-Spannungs-Charakteristika

Wie aus den Abb. 34 - 36 hervorgeht, unterlagen alle Cu- und Ni-Komplexe im Druckbereich von 400 - 3630 (kp/cm²) einer linearen Änderung der Dunkelleitfähigkeiten mit steigendem Druck. Nur die monocyclischen TAA-Mt 8c, 8j und 8s sowie der Polycyclus 10h wiesen sprunghafte Änderungen zwischen 2200 - 2260 bzw. 2580 (kp/cm²) auf, jedoch blieb die Linearität der Druckabhängigkeiten weiterhin erhalten. Derartige Änderungen im $\lg \sigma = f(p)$ -Verlauf konnten auch bei anderen Untersuchungen festgestellt werden ^(2,25). Insgesamt nahmen die Leitfähigkeiten aller vermessenen Proben im Druckbereich von 400 bis um 0,5 - 1 Zehner-Potenz zu.

Aus dem linearen Verlauf der Strom-Spannungs-Charakteristika (Abb. 37-39) konnte gefolgert werden, daß das Ohm'sche Gesetz für alle untersuchten Proben bis zu Feldstärken von $2,5 \cdot 10^5$ (V/cm) Gültigkeit besitzt.

8. Experimenteller Teil

Alle Verbindungen wurden unter Verwendung folgender Geräte charakterisiert:

Infrarotspektren:	Perkin-Elmer-Spektrometer 257; Beckman IR 12
Elektronenspektren:	Beckman DK 12.
Massenspektren:	CH 5 der Firma MAT (Elektronenstoß- ionisation, 70 eV, Einlaß über direkt beheizte Schubstange)
Thermoanalysen:	Mettler Thermoanalyzer 2
Gaschromatogramme:	Perkin-Elmer 900
Schmelzpunkte:	Büchi "Tottoli"; bunsenbrennerbeheizter Schmelzpunktsblock; (die Werte sind nicht korrigiert)

Das als Inertgas verwendete Argon wurde mit Oxisorb von Sauer-
stoff befreit.

8.1. Vorstufen

8.1.1. 3,3'-(1,2-Arylen-1,2-diimino)dipropenale 3a - g (Tab. 16)

Zur Lösung von 1.08 g (20 mmol) Propinal in 15 ml Methanol wurde bei -20 bis -40 °C unter schnellem Rühren mit geringer Tropfgeschwindigkeit eine Lösung aus 10 mmol des aromatischen Diamins 2 in 60 ml Äthanol zugegeben. Anschließend ließ man noch 1 h rühren und dann auf Raumtemperatur erwärmen. Durch Zugabe von Wasser wurden die Verbindungen 3 ausgefällt. Nach Absaugen wurde umkristallisiert: Die Verbindungen 3a (farblos), 3b (hellgelb), 3f (hellgelb), 3d (rötlichgelb) und 3e (rötlichgelb) aus Dimethylformamid/Methanol und 3c (hellgelb) aus Methylenchlorid oder Acetonitril.

1,1'-Bis[3,3'-(5,4-phenylen-5,4'-imino)dipropenal] (2g)

Zur Lösung von 2, 10 g (40 mmol) Propinal in 50 ml Äthanol wurde bei -15 °C unter schnellem Rühren eine Lösung von 2,14 g (10 mmol) 5,5'-Diaminobenzidin (2g) in 50 ml Äthanol, Dimethylformamid (2 : 1) mit geringerer Tropfgeschwindigkeit zugegeben. Nach anschließendem einstündigen Rühren wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemp. erwärmt. 2g wurde durch Zugabe von Chloroform ausgefällt und der gelbe Niederschlag abgesaugt, in Äthanol/DMF (5 : 1) umkristallisiert. 2g wurde bei 80 °C im Vak. getrocknet.

Die Verbindungen 3 sind in Dimethylformamid (DMF), Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Dimethylsulfoxid (DMSO) sehr gut, in siedendem Methanol, Äthanol und Acetonitril mäßig bis gut, dagegen in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Äthern schwer löslich. Alle weiteren experimentellen Daten sind der Tab. 16 zu entnehmen.

8.1.2. Kobaltkomplexe 4a - g der 1,1'-(1,4-phenyl-5,4'-imino)dipropenale 2

(Tab. 17)

Eintopfverfahren: Zuerst wurden 2 in 2 mit 2 (30 mmol) Propinal zur metallfreien Verbindung 2 (. . .) umgesetzt, die Reaktionslösung 0,5 h nach der Aminzugabe auf 90 °C erhitzt und eine heiße Lösung von 3,74 g (15 mmol) Kobalt(II)-acetat-tetrahydrat in 30 ml Methanol hinzugetropft. Die gesamte Reaktionszeit betrug in allen Fällen 3 h. Nach Erkalten der Reaktionslösung wurde diese eingeeengt, mit Aceton versetzt und der Niederschlag abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wurde in Aceton gekocht, heiß abfiltriert und i. Vak. bei 150 °C getrocknet.

Zur Darstellung der 1,1'-Bis[3,3'-(1,4-phenyl-5,4'-imino)dipropenal-acylate]kobalt (4a) wurde mit den entsprechenden molaren Mengenverhältnissen analog der Vorsehrift gearbeitet.

Alle Kobaltkomplexe schmelzen oder zerfallen bis 320 °C nicht.

Verbindungen 4a - g sind löslich in DMF, DMSO, HMPT und Äthanolamin, schwerlöslich dagegen in Wasser, Aceton, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril. Die Schwerlöslichkeit in den genannten Lösungsmitteln wird jedoch durch Zugabe weniger Tropfen Methanol sofort aufgehoben. Vermutlich lagern sich die Methanolkole an die Kobaltatome der Metallchelate an. Dieselbe Beobachtung konnte bereits bei Zusatz von Äthanolamin bzw. Butylamin gemacht werden.

8.2. Metallfreie mono-, bi- und polycyclische Tetraaza(14)-annulene 5, 6 und 7

8.2.1. Monocyclische Tetraaza(14)annulene 5a - i
(Tab. 1-)

Methode A: Zur Lösung von 50 mmol Diamin 2 in 20 ml Dimethylformamid wurden 2.70 g (50 mmol) Propinal in 15 ml Methanol getropft. Anschließend wurden mehrere h bei 90 °C unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Rohprodukt je nach Löslichkeit im Reaktionsmedium entweder sofort durch Filtration isoliert oder zuerst durch Wasser-Zugabe aus der Reaktionslösung ausgefällt, dann abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert.

Methode B: In einem Eintopfverfahren erfolgte zuerst die Umsetzung von 25 mmol Diamin 2 mit 2.70 g (50 mmol) Propinal in Methanol/Äthanol (1 : 4) zum entsprechenden Dialdehyd 3 (Kap. 8.1.1.), das anschließend in derselben Lösung bei 90 °C mit 25 mmol demselben oder einem anderen Diamin 2 zum Tetraaza(14)annulen umgesetzt wurde. Bei der Isolierung des Rohproduktes wurde wie bei Methode A verfahren.

Methode C: Hierbei wurde analog Methode B gearbeitet, jedoch wurde vor der Zugabe des zweiten Amins 2 zu der 90 °C heißen Reaktionslösung zuerst 0.301 g (1 mmol) gemörsertes, im Reak-

tionsmedium unlösliches Chrom(III)-acetat (als Tetrahydrat) zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die siedende Lösung abgesaugt, im Filterkuchen verbleibendes Annulen 5 in heißem Dimethylformamid gelöst und durch Filtration vom unlöslichen Chrom(III)acetat getrennt. Nach Vereinigung beider Eluate wurde die Verbindung 5 mittels Wasser- oder Ätherzugabe gefällt, abgesaugt, getrocknet und umkristallisiert. 5a (rotviolett) wurde aus Dimethylformamid, 5c (dunkelrot), 5d (dunkelrot), 5f (rotbraun), 5g (rotbraun) und 5i (ziegelrot) aus DMF/Acetonitril umkristallisiert. 5c (rotbraun) konnte aus Acetonitril, 5e (dunkelrot) aus Tetrachlorkohlenstoff und 5h (ziegelrot) aus DMSO/Acetonitril umkristallisiert werden. Auf eine Trennung möglicher Isomere wurde verzichtet.

Alle Annulene 5 sind löslich in DMF, Camolin, HMPT und DMSO. 5a, b, f, g und h sind in Äther, Aceton, Methanol, Acetonitril, Methylenchlorid und Tetrachlorkohlenstoff schwer löslich. 5c und d sind mäßig löslich in Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Acetonitril;

5e ist nur in Äther und Acetonitril schwerlöslich, in allen anderen genannten Lösungsmitteln mäßig bis gut löslich.

8.2.2. Bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulene 6a,b und 7a,b

(Tab. 19)

2,2'-Bis[5,14-dihydrodibenz[b,i](1,4,8,11)tetraaza[11]annuleny] (6a)

Methode B1: 642 mg (3 mmol) 3,3'-Diaminobenzidiaz (2g) wurde zusammen mit 1,33 g (6 mmol) 3,3'-(1,2-Phenyl-1,2-diimino)di-propenal (3a) in 30 ml 1,4-Dioxan 8 h lang bei 100 °C am Rückfluß umgesetzt. 6a fiel während der Reaktion aus der Lösung aus. Nach Abbruch der Reaktion wurde heiß filtriert, das dunkelrote Rohprodukt 6a in Äthanol/DMF (1 : 2) umkristallisiert, abgesaugt und bei 120 °C im Vak. getrocknet.

Methode B1: 642 mg (3 mmol) 2g wurden in 30 ml eines Äthanol/DMP-Gemisches (2 : 1) gelöst und zwecks Bildung von 3g bei -8°C unter schnellem Rühren eine Mischung aus 648 mg (12 mmol) Propinal (1a), in 10 ml Äthanol gelöst, langsam zugetropft. Es wurde bei der angegebenen Temp. noch 1 h weitergerührt, dann die Reaktionslösung auf Rückflusstemp. erhitzt und 648 mg (3 mmol) o-Phenylendiamin (2a) zugesetzt. Nach 8 h wurde die Lösung heiß filtriert. Die Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte wie bei Methode B1.

Beide Verfahren führten zu identischen Verbindungen. 6a besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern einen Erweichungsbereich ab 295°C , wobei die Probe verharzt. 6a ist in Methanol, Äthanol, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril schwer löslich, dagegen löslich in siedenden Lösungsmitteln wie DMSO, DMF, Chinolin und HMPT.

Poly-1,2,14-dihydrodibenzo[b,i] (1,4,8,11) tetraaza[14]annulen-2,11-ylene (7a)

Analog Methode B1 zu 6a wurden 4,3 g (10 mmol) 3g in 60 ml HMPT gelöst, die Lösung auf 100°C erhitzt und dann 2,14 g (10 mmol) 2g hinzugesetzt. Danach wurde 6 h bei 150°C gerührt. Gegen Ende der Reaktion wurden noch 108 mg (1 mmol) o-Phenylendiamin (2a) zugesetzt, um an den Kettenenden ev. vorhandene Propenal-Endgruppen zu schließen. Anschließend wurden ca. 150 ml Aceton zugesetzt und nach Filtrieren wurde das tief braunrot gefärbte Rohprodukt 2 Tage lang mit Äthanol im Soxhlet-Apparat behandelt. Die Trocknung erfolgte bei 120°C im Vak. .

7a besitzt einen Erweichungspunkt ab etwa $335 - 340^{\circ}\text{C}$. Die Verbindung liegt dann als verharzte Masse vor, die bis 80°C keine Zersetzungserscheinungen erkennen läßt. Im Gegensatz zum Dimeren 6a ist 7a selbst in siedendem DMSO, DMF, Chinolin und HMPT schwer löslich.

1b,24,26-Tetrahydrobenzo[1,2-k : 4,5-k']bis(benzo[b](1,4,8,11)-tetraaza[1,4]annulen-10-yl) (5a)

864 mg (4 mmol) 3a wurden nach B in 40 ml Methanol/DMF (1 : 1) gelöst, die Lösung unter ständiger Argon-Spülung auf 80 °C erhitzt, ihr dann zuerst 1,64 g (20 mmol) Natriumacetat und anschließend 568 mg (2 mmol) Tetraaminobenzol (2h) in Form des Tetrahydrochlorids zugesetzt. Die Kondensation von 2h mit 3a wurde 6 h lang am Rückfluß vorgenommen. Das intensiv rot gefärbte Annulen 6b wurde durch Methanolzugabe vollständig ausgefällt, isoliert und in Methanol/DMF (2 : 1) umkristallisiert. Es wurde bei 120 °C im Vak. getrocknet.

Die Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt von 302 - 304 °C. Bezüglich der Löslichkeiten gelten die bei 6a gemachten Angaben.

Linearannelierter Polycyclus 7b

1,61 g (6,65 mmol) Tetraaminobenzol (2h, als Tetrahydrochlorid) wurden in 50 ml sauerstofffreiem und von Reinstargon durchspültem DMF suspendiert. Durch Zutropfen einer ebenfalls sauerstofffreien Lösung von 904 mg (22,6 mmol) Natriumhydroxid in 15 ml Methanol wurde die basische Form 2h freigesetzt und diese bei 60 °C mit 729 mg (13,5 mmol) Propinal (1a), in 5 ml Methanol gelöst, umgesetzt. Nach Zugabe von 1a wurde die Lösung unter ständigem Argonstrom und kräftigem Rühren 3 h am Rückfluß erhitzt, dann nach Auffüllen des Reaktionsvolumens mit 30 ml DMF sowie 50 ml Methanol auf insgesamt 150 ml in einen 200 ml-Schüttelautoklaven überführt und die Reaktion bei 180 °C 4 h lang fortgesetzt (Methode A). Analog 7a wurden der Reaktionslösung 108 mg (1 mmol) o-Phenylendiamin (2a) hinzugesetzt und unter den oben genannten Bedingungen nochmals im Autoklaven geschüttelt. Die Aufarbeitung der dunkelbraunen Verbindung erfolgte wie bei 7a.

Ein Schmelzpunkt oder Erweichungspunkt war bis 300 °C nicht feststellbar. 7b ist wie Verbindung 7a in den siedenden Lösungsmitteln Chinolin und NMF schwerlöslich.

8.3. Mono-, bi- und polycyclische Tetraaza(14)annulen-
Metallkomplexe 8, 9 und 10

8.3.1. Monocyclische Metallkomplexe 8a - u
(Tab. 20)

Nach den Methoden D und E wurden die Verbindungen 8a - k und 8m - s nach den folgenden allgemeinen Arbeitsvorschriften dargestellt.

Methode D: 30 mmol Diamin 2 wurden in 60 ml Äthanol mit 1.62 g (30 mmol) Propinal in 15 ml Methanol analog Methode A zum metallfreien Tetraaza(14)annulen umgesetzt. Nach 0.5 h wurden der 90 °C heißen Reaktionslösung langsam 60 ml einer siedenden methanolischen Lösung von 30 mmol Metallsalz langsam zugetropft. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der Niederschlag (8) abgesaugt.

Methode E: Analog der Methode B wurden im ersten Reaktionsschritt 15 mmol Diamin 2 in 30 ml Äthanol mit 1.62 g (30 mmol) Propinal in 15 ml Methanol zum entsprechenden Dialdehyd 3 umgesetzt. Dann wurde der auf 90 °C erhitzten Reaktionslösung eine heiße Lösung von weiteren 15 mmol desselben oder eines anderen Diamins 2 in 30 ml Äthanol zugesetzt und nach 0.5 h eine siedende Lösung von 30 mmol Metallsalz in 60 ml Methanol zugetropft (Gesamtreaktionszeiten s. Tab. 20). Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der Niederschlag (8) abgesaugt. 8a - g und 8m - s wurden mit Methanol im Soxhlet-Apparat behandelt und 8h - k aus DMF/Acetonitril umkristallisiert.

Die Metallkomplexe 8 fallen als dunkelbraune, braunrote, schwarzrote oder schwarzviolette, teilweise kristalline Pulver an. Sie sind in Methanol, Äthanol, Äthern, Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff und Acetonitril schwerlöslich, dagegen in DMF, Chinolin, HMPT und DMSO löslich. Die Eisen- und besonders die Kobalt-Komplexe sind gut löslich in Äthanolamin und Butylamin. Alle TAA-Mt 8a - k und 8m - s besitzen bis 360 °C keinen Schmelzpunkt.

{6,8,15,17-Tetramethyl-5,14-dihydrodibenzo[b.i] (1,4,8,11)tetraaza(14)annulen-5,14-diyl} -kupfer(II)²⁴) (81)

10,81 g (100 mmol) o-Phenylendiamin wurden in 50 ml Äthanol/DMF (1 : 1) gelöst und bei 50 °C mit 10 g (ca. 50 mmol) Kupfer(II)acetat (als Monohydrat) komplexiert. Nach 0,5 h wurden 10,01 g (100 mmol) Acetylaceton, in 20 ml Äthanol gelöst, hinzugeotropft und die Reaktionslösung 5 h lang am Rückfluß erhitzt. Danach wurde die heiße Lösung abgesaugt, der Rückstand (81) mit heißem Wasser, Methanol und Aceton gewaschen und im Vak. bei 100 °C getrocknet.

81 löst sich in Dioxan, Aceton, DMSO, DMF und HMPT mit grüner Farbe und ist bis 360 °C nicht schmelzbar.

Das {2,11-Dinitro-6,8,15,17-tetramethyl-5,14-dihydrodibenzo[b.i] (1,4,8,11)tetraaza(14)annulen-5,14-diyl} -nickel(II) (8t) und das {2,11-Dicarboxy-6,8,15,17-tetramethyl-5,14-dihydrodibenzo[b.i] (1,4,8,11)tetraaza(14)annulen-5,14-diyl} -nickel(II) (8u) wurden analog 31 dargestellt, jedoch mußte bei denselben molaren Mengenverhältnissen das Lösungsmittelvolumen 150 ml Äthanol/Eisessig betragen.

8t fiel während der Reaktion aus der Lösung aus, 8u wurde durch Zugabe von Natronlauge bei pH 8 im Eluat ausgefällt.

8t und 8u besitzen eine intensive grüne Farbe und lassen bis 360 °C keinen Schmelzpunkt erkennen.

Während 8t analoges Löslichkeitsvermögen in den für 81 genannten Lösungsmitteln zeigt, ist 8u nur in Eisessig löslich. Seine Metallanalyse läßt darauf schließen, daß 8u als schwerlösliches Nickelsalz vorliegt und erst beim Lösen in Eisessig in die freie Säure überführt wird.

- 1 -

8.2.2. Bi- und polycyclische Metallkomplexe 9a - d und 10a - j
(Tab. 21,22)

Die Darstellung der bi- und polycyclischen TAA-Mt 9 und 10 erfolgte in Erweiterung der Synthesemethoden A und B für die metallfreien Verbindungen 6 und 7 zu D und E durch Komplexierung mit den Acetaten der zweiwertigen Übergangsmetalle Kupfer, Nickel und Kobalt sowie dem Eisen(II)chlorid.

Die Komplexe 9 und 10 wurden nach den folgenden allgemeinen Arbeitsmethoden dargestellt:

Verbindungen 9: Zuerst wurde analog den zu den metallfreien TAA 6a,b führenden Vorschriften gearbeitet (Kap. 8.2.2.). 0,5 h nach Kondensationsbeginn zum Annulieren wurden den Reaktionslösungen von 6a gesättigte äthanolische Lösungen von 6 mmol, den Reaktionsgemischen von 6b gesättigte methanolische Lösungen von 8 mmol Metallsalz zutropft.

Auf diese Weise konnten aus 6a die Metallkomplexe 9a - d und aus dem linearannelierten Bicyclus 6b die TAA-Mt 9e - h erhalten werden.

Verbindungen 10a - d, f - i: Zur Darstellung der polycyclischen TAA-Mt 10a - d aus 7a wurden 2 h nach dem Zusatz von o-Phenylendiamin zwecks Schließen der Kettenenden (Kap. 8.2.2.) 20 mmol des festen Metallsalzes der Reaktionslösung in kleinen Portionen zugesetzt und danach noch 8 h gerührt.

Die linearannelierten TAA-Mt 10f - i wurden erhalten, indem nach der Reaktion im Autoklaven (Kap. 8.2.2.) der Lösung jeweils 6,05 mmol des festen Metallsalzes zugesetzt wurden. Danach wurde nochmals 12 h lang im Autoklaven bei 180 °C geschüttelt.

Die "Template"-Polycyclen 10e,j wurden folgendermaßen dargestellt:

Polycyclus 10e: 2,14 g (10 mmol) 2g wurden in 90 ml Äthanol/DMEF (1 : 1) bei 60 °C mit 2,0 g (20 mmol) Kupferacetat (als Monohydrat) 0,5 h umgesetzt. Anschließend wurde 2,0 g (20 mmol)

Acetylaceton (1b), in 20 ml DMF gelöst, hinzutropft und danach für 8 h unter weiterem kräftigen Rühren am Rückfluß gekocht. Verbindung 10e fiel während der Reaktion aus.

Polycyclus 10j: 2,0 g (7,04 mmol) 2h (als Tetrahydrochlorid) wurde in 90 ml sauerstofffreiem Äthanol/DMF-Gemisch (1 : 1) unter Argonspülung suspendiert, das freie Amin 2h durch Zutropfen einer sauerstofffreien Lösung von 1,126 g (28,16 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Äthanol erzeugt und bei 60 °C 0,5 h lang mit 1,408 mg (7,04 mmol) Kupfrieracetat (als Mononhydrat) umgesetzt. Nach Zutropfen einer ebenfalls sauerstofffreien Lösung von 1,41 g (14,08 mmol) Acetylaceton (1b) in 20 ml DMF wurde das gesamte Reaktionsgemisch für 8 h am Rückfluß erhitzt. Die Verbindung 10j fiel während der Reaktion aus der Lösung aus.

Die Rohprodukte der Bicyclen 9 und der Polycyclen 10e,j wurden in der Soxhlet-Apparatur mit Äthanol, die der Verbindungen 10a - d, e - h mit DMF und anschließend mit Äthanol behandelt.

9 und 10 sind tief braunrot, schwarzbraun bzw. schwarzrot gefärbte Substanzen. Sie sind bis 380 °C unschmelzbar.

Während die Polycyclen 10 in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind, zeigen die bicyclischen Metallkomplexe 5a - d gegenüber siedenden Lösungsmitteln wie DMSO, DMF, DMF/Äthanolamin, Chinolin und HMPT ein mäßiges bis gutes Lösungsverhalten. Die Verbindungen 9e - h sind in den genannten reinen siedenden Lösungsmitteln schwerlöslich, während sie sich in Lösungsmittel/Äthanolamin-Gemischen gut in Lösung bringen lassen.

Nachkomplexierungen: Zwecks Nachkomplexierung wurden die betreffenden Metallkomplexe 9 und 10 in HMPT bei 150 °C mit einem geringen Überschuß an Metallsalz, als der aus den Metallanalysen ermittelten Differenzmenge entsprach, umgesetzt.

Tab. 16 Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der Verbindungen 2

Eingesetztes Diamin <u>2</u>	Zeit (h) Temp. (°C)	Produkt <u>2</u>	Ausb. Schmp. in % in °C	UV max in nm	Summenformel (rel. mol. Masse)	Analysen C H N
o-Phenylendiamin (<u>2a</u>)	4 -20	3,3'-(1,2-Phenylen-1,2-diimino)dipropenal (<u>3a</u>)	16 164-165	346 311 243	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	
4-Methyl-5-phenylendiamin (<u>2b</u>)	4 -20	3-[5-Methyl-2-(3-oxopropen-1-yl)-amino]phenylaminopropenal (<u>3b</u>)	18 193-194	332 289 250	$C_{13}H_{14}N_2O_2$ (230.3)	Ber. 66.81 6.67 12.41 Gef. 67.97 6.07 11.93
4,5-Dimethyl-o-phenylendiamin (<u>2c</u>)	4 -20	3-[4,5-Dimethyl-2-(3-oxopropen-1-yl)-amino]phenylaminopropenal (<u>3c</u>)	20 177-179	329 289	$C_{14}H_{16}N_2O_2$ (244.3)	Ber. 68.83 6.60 11.41 Gef. 68.71 6.87 11.72
2,3-Diaminopyridin (<u>2f</u>)	6 -40	3,3'-(2,3-Pyridindiy-2,3-diimino)dipropenal (<u>3f</u>)	17 165-167	314 271 232	$C_{11}H_{11}N_3O_2$ (217.2)	Ber. 60.82 5.10 19.54 Gef. 60.20 4.88 19.82

(Fortf. Tab. 1c)

2,3-Diamino- naphthalin	5	3,3'-(2,3-Naph- thalen-2,3-di- imino)dipropene- nal (3d)	19	137-139	330 300	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266.3)	Ber. 72.17 Gef. 71.98	5.36 5.30	10.52 10.63
1,2-Diamino- naphthalin	5	3,3'-(2,3-Naphthyl- len-1,2-diimino)di- propenal (3e)	17	146-148	332 292 276 245	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ (266.3)	Ber. 72.17 Gef. 71.88	5.30 5.48	10.52 10.31
3,3'-Diamino- naphthalin	4	1,1'-Bis[3,3'-(3,4- phenylen-3,4-di- imino)dipropenal] (3g)	22	240*	348 309	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₄ (430.5)	Ber. 66.97 Gef. 67.08	5.15 5.22	13.02 13.35

* Probe schmilzt nicht, sondern wird ab 240 °C
zersetzt

<u>3f</u>	(4f){3,3'-(2,3-Pyridinyl)-2,3-dimino}di-	66*	$C_{11}H_{13}CoN_3O_2$ 274,1/274,548*	Ber.* Gef.	46.72 45.68	3.92 3.81	12.5 12.48
			607*				
<u>2g</u>	(4g)bis{[3,3'-(3,4-phenylen-3,4-dimino)dipropenal-dehydro]kobalt}	62	$C_{24}H_{18}Co_2N_4O_4$ 544,3/544	Ber. Gef.	59.33 58.83	3.74 3.76	11.54 11.5

* bezogen auf den Doppelkomplex
(s. Kap. 3.1.)

Tab. 18 Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten der 17. und 18. Syntheseriehe

Binge- -reihe	Methoden	Tetraaza[14]an- nulen <u>5</u>	Ausc. (3) (Temper. °C)	λ_{max} (nm)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ausbeute (%)
<u>2a</u>	A/B/C 2/6/7	5,14-Dihydrodibenzoz- [b,i](1,4,8,11)tetra- aza[14]annulen (<u>5a</u>)	24/25/31 230-239	432 414 360 352		
<u>2a, b</u>	B/C 7/7	3-Methyl-5,14-dihydro- dibenz[b,i](1,4,8, 11)tetraaza[14]annu- len (<u>5b</u>)	24/29 245-247	434 418 366	$\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4$ (302.4)	ber. 75.27 gef. 75.23 75.25
<u>2a, c</u>	A/C 7/7	2,3-Dimethyl-5,14-di- hydrodibenz[b,i](1, 4,8,11)tetraaza[14]an- nulen (<u>5c</u>)	24/27 207-210	438 416 367 353	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (316.4)	ber. 75.92 gef. 75.67 75.66
<u>2b</u>	A/B/C 3/7/7	3,11-Dimethyl-5,14-di- hydrodibenz[b,i](1,4, 8,11)tetraaza[14]annu- len (<u>5d</u>)	25/29/32 238-240	445 418 371	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$ (316.4)	ber. 75.92 gef. 75.53 75.43

<u>20</u>	A/C	2,3,11,12-Tetra- methyl-5,14-dihydro- dibenzo[b,i](1,4,8, 11)tetraaza[14]annu- len (5e)	26/30/34 210-212	448 420 371 357	C ₂₂ H ₂₄ N ₄ (344.5)	Per. Gef.	76.71 76.45	7.02 7.10	16.26 15.98
<u>21</u>	B/C	5,14-Dihydrobenzo[b]- pyrido[2,3-i](1,4,8, 11)tetraaza[14]annulen (2f)	17/26 262-264	370 358	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ (289.3)	Per. Gef.	5.23 5.24	24.26 23.71	
<u>22</u>	B/C	5,14-Dihydrodipyri- do[2,3-b:2',3'-i](1, 4,8,11)tetraaza[14]an- nulen (2f)	15/23 320		C ₁₆ H ₁₄ N ₆ (290.3)	Per. Gef.	66.19 65.94	4.86 5.31	23.35 23.27
<u>23</u>	B/C	7,15-Dihydrodixan- tho[2,3-b:2',3'-i](1, 4,8,11)tetraaza[14]an- nulen (2k)	16/21 320		C ₂₀ H ₁₂ N ₄ (306.5)	Per. Gef.	78.53 78.65	5.11 5.17	14.42 14.32
<u>24</u>	B/C	7,18-Dihydrodinaph- tho[1,2-b:1',2'-i](1, 4,8,11)tetraaza[14]an- nulen (5i)	14/19/22 312-315	46 42	C ₂₅ H ₂₀ N ₄ (368.5)	Per. Gef.	66.39 66.84	5.19 5.21	14.42 14.28

Tab. 19 Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der bi- und polycyclischen IAA, ba, b und Ia, b

Eingesetzte Verbindung	Tetraaza[14]annulen-Derivat	Ausbn. in % (Methode)	UV λ_{max} in nm	Summenformel (rel. mol. Masse)	Analysen C	H	
<u>2a</u> , <u>2a</u> / <u>2a</u> , <u>1a</u>	2,2'-Bis(5,14-dihydro-1,4,8,11)tetraaza[14]annulenyl (6a)	29/30 (1, R-)	455 ^a	(C ₁₈ H ₁₀ N ₄) ₂ (286,4) ₂	Ber. Ber. (H ₂ O) Gef.	5.26 5.61 5.63	17.0 15.5 17.0
<u>2h</u> , <u>3a</u>	5,15,24,26-Tetrahydrobenzo[1,2-k:4,5-k']-bis(benzo[b](1,4,8,11)-tetraaza(14)annulen) (6b)	37 (B1)	465 ^a 366 352	C ₃₀ H ₂₆ N ₈	Ber. Ber. (2H ₂ O) Gef.	5.26 5.67 5.71	22.1 20.9 20.8
<u>2g</u> , <u>2a</u> , <u>2a</u> / <u>2a</u>	Poly-(5,14-dihydro-1,4,8,11)tetraaza[14]annulen-2,11-ylene (7a)	52 (B1)	455 ^a 425 [*] 366	(C ₁₈ H ₁₄ N ₄) _n (286,4) _n	Ber. Ber. (H ₂ O) Gef.	4.3 5.5 5.16	16.3 14.3 18.0
<u>2g</u> , <u>2a</u> , <u>1a</u>	Linearannellierter Polycycly (7b)	38 (A)	450 ^a 415 [*] 360	(C ₁₂ H ₁₀ N ₄) _n (210,3) _n	Ber. Ber. (2H ₂ O) Gef.	4.80 5.74 5.69	26.5 22.5 22.4

Die zu UV-Aufnahmen verwendeten Lösungsmittel werden gekennzeichnet durch:

a) DMF, b) HMPT, c) DMSO, *) Schalter

Tab. 20 Reaktionsbedingungen, Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der monocyclischen TAA-Mt 8

Reaktor	TAA-Mt 8	Summenformel (rel.mol.Masse Ber. und Gef. (^m /e))	Methode	Zeit in h	Ausb. in %	UV $\lambda_{\max}$ in nm	Analysen		
							C	H	N
<u>5a</u>	<u>5a</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (349,9/350)	D/E	1/5	53/94	457			
						409			
						373			
<u>5b</u>	<u>5b</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (349,9/350)	D/E	1/5	53/94	360			
<u>5c</u>	<u>5c</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	D/E	1/5	53/78	502			
						427			
						406			
<u>5d</u>	<u>5d</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	D/E	1/5	54/57	370			
						457			
						410			
<u>5e</u>	<u>5e</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	D	4	68	369			
						355			
<u>5f</u>	<u>5f</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	E	4	65	Ber.	63.18	4.12	16.37
						Gef.		4.12	15.54
<u>5g</u>	<u>5g</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	E	4	65	Ber.	62.71	4.43	15.40
						Gef.		4.44	14.83
<u>5h</u>	<u>5h</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	E	4	65	459			
						430			
						408			
<u>5i</u>	<u>5i</u>	$C_{18}H_{14}N_4$ (345,0/345)	E	4	65	350			

<u>5c</u>	<u>8f</u>	$C_{20}H_{18}CuN_4$ (377,3/378)	E	6	55	460 452 410 373	Ber. Gef.	63.56 61.79 4.80 4.82 4.80 4.82
<u>5d</u>	<u>8g</u>	$C_{20}H_{18}CuN_4$ (377,9/376)	D/E	1.5/6	49/51	462 433 409 372	Ber. Gef.	4.03 4.00 16.01 15.80
<u>5e</u>	<u>8h</u>	$C_{22}H_{22}CuN_4$ (400,0/406)	D/E	1.5/6	53/58	466 432 410 375	Ber. Gef.	5.46 5.37 13.80 13.61
<u>5i</u>	<u>8i</u>	$C_{22}H_{22}Ni$ (401,1/401)	D/E	1.5/6	49/53	470 432 374 358	Ber. Gef.	5.53 5.81 13.97 14.02
<u>8j</u>		$C_{22}H_{22}CoN_4$ (401,4/401)	D/E	1.5/6	46/52	450 426 373	Ber. Gef.	5.52 5.66 13.96 13.59
<u>8k</u>		$C_{22}H_{22}FeN_4$ (398,3/398)	E	5	51		Ber. Gef.	5.57 5.32 14.07 13.48

<u>21</u>	<u>8u</u>	$C_{17}H_{15}CuN_4$ (350, 9/351)	E	o	49	Ber. Ber. (10 ₂) Gef.	53.20 53.26 3.24	3.73 3.39 18.11	19.46 18.26
	<u>8u</u>	$C_{17}H_{15}CuN_5$ (348, 3/348)	E	6	81	Ber. Gef.	58.63 4.30	4.34 18.58	20.11
<u>22</u>	<u>8u</u>	$C_{16}H_{12}CuN_6$ (351, 8/352)	D/E	2/6	64/69	Ber. Gef.	54.62 3.39	3.44 23.42	23.80
<u>23</u>	<u>8u</u>	$C_{26}H_{18}CuN_4$ (450, 0/450)	D/E	6/15	51/48	Ber. Gef.	69.40 3.98	4.03 12.16	12.45
	<u>8u</u>	$C_{16}H_{12}CuN_6$ (347, 3/ ./.)	D/E	6/12	46/52	Ber. Gef.	55.34 3.42	3.46 23.46	21.27
	<u>8u</u>	$C_{26}H_{18}CuN_5$ (445, 1/445)	D/E	15/	48/53	Ber. Gef.	70.15 4.11	4.05 12.50	12.57
	<u>8u</u>	$C_{26}H_{18}CuN_4$ (445, 4/445)	D/E	15/6	45/47	Ber. Gef.	70.12 3.96	4.07 13.07	13.58
	<u>8u</u> ²⁴	$C_{22}H_{22}CuN_4$ (406, 0/406, 4)		5	78	640 ^a) 415 385			

$8\frac{1}{2}$

$C_{22}H_{20}NiO_4$
(491,2/490)

5

14

800.0

0.0

0.0

0.0

$8\frac{1}{2}$

$C_{24}H_{22}NiO_4$
(494,0)

5

9

800.0

0.0

0.0

a) NiOxan

b) NiOxig

Tab. 21 Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der bicyclischen TAA-Mt 9

Chelator <u>ö</u>	TAA-Mt 9	Ausb. in %	UV $\lambda_{\max}$ in nm	Säureformel (rel.mol.Masse Ber. und Gef. (μ, ϵ))	Analyse		
					C	H	N
<u>9a</u>	<u>9a</u>	90	410 ^c	Ber.	61.37	3.76	16.06
			394	($C_{18}H_{13}CuN_4)_2$ (348,9) ₂ /349	59.25	3.53	15.56
			353	Gef.	51.60	3.60	15.24
<u>9b</u>	<u>9b</u>	100	465 ^c	Ber.	62.84	3.81	16.26
			425	($C_{18}H_{13}N_4Ni)_2$ ((411,6) ₂ /408, 41)	61.11	3.72	15.93
			402 ^a	Gef.			
<u>9c</u>	<u>9c</u>	100	450 ^a)c)	Ber.	62.85	3.81	16.27
			411 ^a *)	($C_{18}H_{13}CoN_4)_2$ ((444,3) ₂ /450, 444)	61.99	3.77	16.31
			362 {465 ^a)d) 475	Gef.			
<u>9d</u>	<u>9d</u>	100	450 ^c	Ber.	62.87	3.84	16.42
			372	($C_{18}H_{13}FeN_4)_2$ ((341,2) ₂ /341)	61.98	3.98	16.04
			353	Gef.			

(Fortsetz. Tab. 21)

<u>6b</u>	<u>9e</u>	74	550 ^{**)d)}	$C_{30}H_{22}Cu_2N_8$ (621,6/--)	Ber. Ber. (1 O ₂)	57,96 55,13	3,57 3,40	18,05 1,15	20,44 18,52
							1,25		19,76
<u>9f</u>		55	589 ^{*)c)} { 535 ^{*)} 360 650 ^{**)d)}	$C_{30}H_{22}Ni_2$ (612,0/--)	Ber. Ber. (2H ₂ O) Gef.	52,88 55,60	3,62 4,05	18,31 17,30	19,19 18,12
							4,20	16,65	17,75
<u>9g</u>		47	600 ^{**)d)}	$C_{30}H_{22}Co_2N_8$ (612,4/--)	Ber. Gef.	58,84	3,62	18,30	19,25
							3,60		19,31
<u>9h</u>		55	550 ^{**)d)}	$C_{30}H_{22}Fe_2N_8$ (606,3/--)	Ber. Ber. (2H ₂ O) Gef.	59,44 56,10	3,66 4,09	18,48 17,45	18,42 17,39
							4,03		16,97

Die zu UV-Aufnahmen verwendeten Lösungsmittel werden gekennzeichnet durch:

a) DMF, b) HMPT, c) DMSO, d) DMSO/Äthanolamin

*) Schulter, **) Absorptionsbeginn

Tab. 22 Ausbeuten und analytische Daten zur Synthese der polycyclischen TAA-Mt 10

Chelator	TAA-Mt 10	Ausb. in %	UV $\lambda_{\max}$ in nm	Summenformel (rel. mol. Masse Ber. und Gef. (m/e))	C	H	N	Analysen
I	10a	77	--	(C ₁₈ H ₁₂ CuN ₄) _n ((347,9) _n /348)	62,15	3,48	10,11	18,20
				Ber.				
				Gef.	62,15	3,27	15,73	18,54
	10b	91	--	(C ₁₈ H ₁₂ NiN ₄) _n ((347,0) _n /343)	63,03	3,53	16,37	17,11
				Ber.				
				Ber. (H ₂ O) ^b	59,88	3,31	12,22	16,38
	10c	74	430 ^{ab} 435 ^a	(C ₁₈ H ₁₂ CuN ₄) _n ((347,3) _n /343)	60,06	4,15	15,23	16,51
				Ber.				
				Ber. (H ₂ O) ^b	52,99	3,52	10,22	17,17
	10d	65	--	(C ₁₈ H ₁₂ FeN ₄) _n ((340,2) _n /340)	59,81	3,37	15,51	16,21
				Ber.				
				Ber. (H ₂ O) ^b	54,46	3,46	14,88	16,64
	10e	48	--	(C ₁₈ H ₁₂ CuN ₄) _n ((271,8) _n /---	63,56	3,56	16,47	16,47
				Ber.				
				Ber. (H ₂ O) ^b	60,35	3,25	15,64	15,61
	10f	48	--	(C ₁₈ H ₁₂ CuN ₄) _n ((271,8) _n /---	63,56	4,15	16,47	16,47
				Ber.				
				Gef.	53,04	2,3	20,02	23,35
	10g	48	--	(C ₁₈ H ₁₂ CuN ₄) _n ((271,8) _n /---	63,56	4,15	16,47	16,47
				Ber.				
				Gef.	53,04	2,71	20,02	23,35

1 11 1

<u>10c</u>	43	--	$(C_{22}H_{18}N_{11})_n$ ((200,5) _n /--)	ber. Ber. (1H ₂ O) ^b Gef.	50.41 50.52 50.53	20.13 19.67 19.60	21.09 20.80 20.34
<u>10h</u>	39	--	$(C_{12}H_8CoI_4)_n$ ((267,2) _n /--)	ber. Gef.	52.25 52.06	20.97 21.93	22.06 21.93
<u>10i</u>	37	--	$(C_{12}H_8FeN_4)_n$ ((264,1) _n /--)	ber. Gef.	54.58 54.26	21.22 21.79	21.15 21.79
<u>10e</u>	34	--	$(C_{22}H_{20}CuN_4)_n$ ((404,0) _n /--)	ber. Ber. (1 O ₂) ^b Gef.	65.41 60.00 60.00	15.87 12.85 12.44	15.77 14.52 14.69
<u>10j</u>	78	--	$(C_{16}H_{16}CuN_4)_n$ ((327,9) _n /--)	ber. Gef.	58.61 58.61	17.09 17.09	19.38 19.69

a) DMSO/Äthanolamin b) pro SE *) Schulter

9. ZUSAMMENFASSUNG

Zielsetzung der Arbeit war die Darstellung mono-, bi- und polycyclischer Tetraaza(14)annulene (TAA), Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe (TAA-Mt) sowie die zum Verständnis der Reaktionen wichtigen Vorstufen. An den TAA-Mt wurden Untersuchungen hinsichtlich ihrer Eigenschaften als Thermo-stabile, organische Halbleiter (Messung der Gleichstrom-dunkelleitfähigkeiten) und als sauerstoffaktivierende Katalysatoren bei der Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon durchgeführt. Die Ergebnisse wurden mit bereits bekannten Daten von anderen Makrocyclen wie Porphinen, Hemiporphyrainen und Phthalocyaninen verglichen.

Die Strukturen der Verbindungen 3 - 10 können der nach dem Literaturverzeichnis eingefügten Klapptafel entnommen werden.

9.1. Synthesen

An TAA wurden bisher lediglich das Dihydrodibenzol[b,i](1,4,8,11)tetraaza(14)annulen²⁾ und einige am Annulenring alkyl-, aryl- und hetarylsubstituierte metallfreie Verbindungen einschließlich ihrer Metallkomplexe mit Kupfer(II), Nickel(II), Kobalt(II) und Eisen(II) als Zentralmetallatome beschrieben^{23,24)}. Alle anderen Verbindungen, die in dieser Arbeit vorgestellt wurden, waren bislang unbekannt, ebenso die meisten Synthesewege, die zu den metallfreien TAA führten.

Die metallfreien mono-, bi- und polycyclischen TAA 5, 6 und 7 wurden nach den Methoden A - C dargestellt, wobei A bereits durch HILLER et al.²⁾ beschrieben worden ist (Kap. 3.2.1.; Reaktionsschema Abb. 40).

Alle Annulenringsynthesen, die auf der Reaktion von aromatischen oder heteroaromatischen Di- oder Tetraaminen mit Propinal beruhen, verliefen im ersten Reaktionsschritt als nucleophile Addition eines Amins 2 an die Acetylenfunktion des Propinals zu o-Arylendi- und tetrapropenalen 3. Im zweiten Reaktionsschritt erfolgte dann die nucleophile Addition weiteren Di- oder Tetraamins 2 an die Carbonylgruppen der Verbindungen 3 mit anschließender zu den TAA führender Wasserabspaltung.

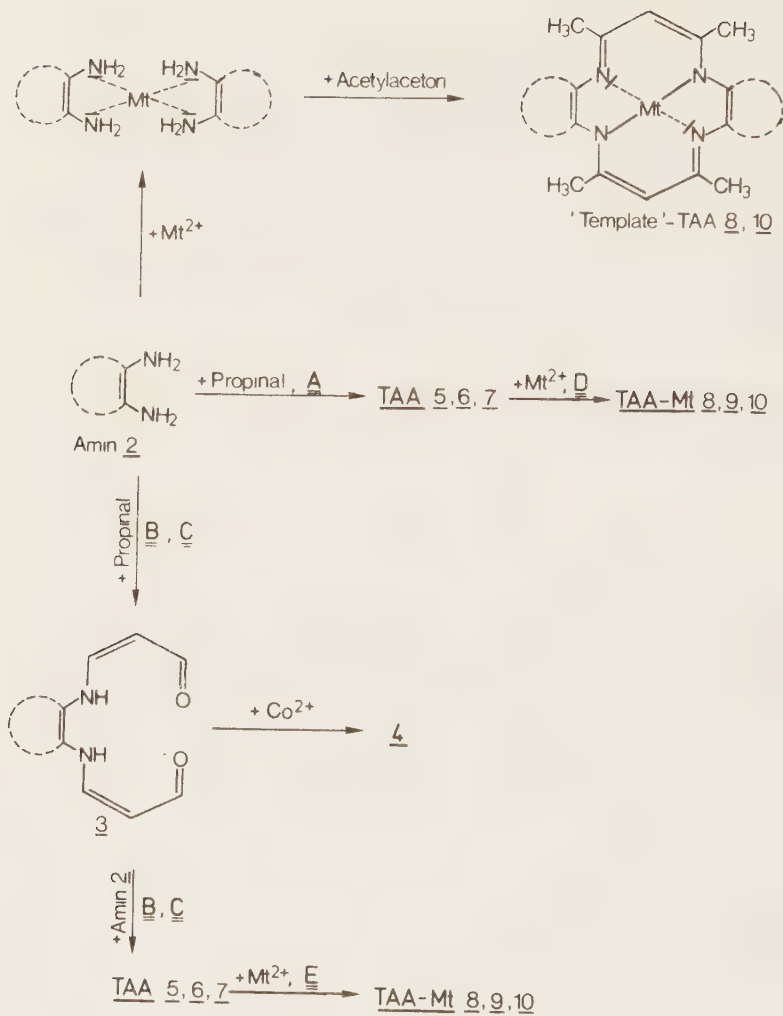


Abb. 40 Allgemeines Reaktionsschema zu den Synthesen der mono-, bi- und polycyclischen TAA und TAA-Mt sowie deren Vorstufen 3 und 4

Bei Methode A wurden Amin 2 und Propinal im entsprechenden molaren Verhältnis zusammengegeben, so daß unter intermediärer Bildung von 3 diese direkt zu den TAA abreagierten. Die Reaktionen nach A erschienen in ihrem Ablauf als zu unkontrolliert und lieferten schlechte Ausbeuten. Außerdem konnte nur mit einer Sorte Amin 2 gearbeitet werden, weshalb sich A ausschließlich zur Darstellung symmetrisch arenannellierter TAA eignete.

Die Voraussetzung zu den Methoden B und C war das gezielte Abfangen der o-Arylendipropenale 3. Nach Methode B wurden die Verbindungen 3 durch Umsetzen eines Amins 2/I mit Propinal synthetisiert und isoliert und dann entweder mit demselben Amin 2/I zu symmetrisch arenannellierten oder einem anderen Amin 2/II zu unsymmetrisch arenannellierten TAA kondensiert (Kap. 3.2.1.). Nach Kenntnis des Reaktionsverhaltens der Verbindungen 3 wurden diese später nicht mehr isoliert, sondern im Rahmen eines Eintopfverfahrens nach ihrer Darstellung in Lösung gehalten und sofort mit weiteren Aminen 2 umgesetzt. Die Annulenausbeuten nach B lagen über denen nach A (s. exp. Teil, Tab. 18).

Bei Methode C wurde wie bei B verfahren und die in Lösung gehaltenen o-Arylendipropenale 3 in einem Eintopfverfahren mit einem Amin 2/I oder 2/II in Gegenwart von unlöslichem Chrom(III)acetat kondensiert. Das Chrom(III)acetat verursachte als Lewisäure eine Aktivierung der Carbonylgruppen von 3 und wirkte zusätzlich stereospezifisch auf die Annuleningbildung. Die TAA konnten nach C in noch höheren Ausbeuten als nach B dargestellt werden. Nach B bzw. C konnten auch die bi- und polycyclischen TAA erhalten werden (Kap. 3.3.1.; s. exp. Teil, Tab. 19).

Zur Synthese der bicyclischen biphenylverknüpften TAA wurde entweder 3,3'-Diaminobenzidid (2g) mit Propinal zu Verbindung 3g umgesetzt und diese anschließend mit o-Phenylendiamin zum Bicyclus 6a geschlossen oder aber nach Herstellung des Phenylendipropenals 3a aus o-Phenylendiamin und Propinal dieses mit 2g zu 6a kondensiert. Ebenso wurde Tetraaminobenzol (als freie Base) mit 3a zum linearannellierten Bicyclus 6l umgesetzt.

Die linearen und polycyclischen biphenylverknüpften TAA (1, 2, 3) wurden entweder mit Propinal direkt (1, 2) oder nach Herstellung von 3g (3) im Eintropfverfahren zu 7a umgesetzt.

Der linearannelierte Polycyclus 7b wurde ausschließlich nach A aus Tetraaminobenzol (als freie Base) und Propinal erhalten. In allen Fällen wurden die Kettenenden der Polycyclen gegen Ende der Reaktionen mit o-Phenylendiamin geschlossen.

Zur Darstellung der entsprechenden Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe (TAA-Mt) mit den Zentralmetallatomen Kupfer, Nickel, Kobalt und Eisen wurden Methode A zu D und B im Verlauf der Annulensynthese zu E dahingehend erweitert, daß bei den Reaktionen ferner während der Annulensringbildung Metallaldehydsalze der oben genannten (zweiwertigen) Metalle, meist als Acetate, zugeotropft wurden. Die Komplexierung erfolgte spontan mit zum Teil sehr hohen Ausbeuten (s. Reaktionsschema Abb. 40; s. exp. Teil, Tab. 20 - 22).

In einer anderen Reaktion zur Synthese von TAA-Mt wurden mono- und bifunktionelle o-Diamine 2 zuerst mit Kupfer(II)- oder Nickel(II)-acetaten komplexiert und anschließend mit Propinal umgesetzt ("Template"-Reaktion). Die auf diese Weise erhaltenen TAA-Mt stellen mono- und polycyclische Verbindungen mit mehrfach methylsubstituierten Annulensystemen dar (s. Reaktionsschema Abb. 40).

Neben den zu den Annulensynthesen wichtigen o-Arylenpropinalen 3 wurden deren Kobalt-Chelate 4 dargestellt (Kap. 3.1.; s. exp. Teil, Tab. 47).

3.2. Charakterisierung der Verbindungen

Da sich die TAA-Mt als schwer gelöstlich in metallfreien TAA (1, 2, 3) und in organischen TAA-Mt (4, 5) lösen, konnten die polycyclischen TAA-Mt nur in organischen Lösungsmitteln wie z. B. Dimethylformamid gelöst werden. Die Verwendung von DMF war aber ebenfalls nur zum Teil erfolgreich, da die polycyclischen TAA-Mt teilweise aggregiert wurden.

Die monocyclischen und linearannelierten bicyclischen TAA-Mt zeigen im schwach methanol- oder Äthanolfeuchten Zustand bei Ausübung eines mechanischen Druckes einen Tixotropie-Effekt. Dabei sinkt die Viskosität der tixotropen Phasen unter gleichzeitiger Farbänderung mit zunehmendem Druck (Kap. 4.2.1. und 4.2.2.).

Eine andere Besonderheit weisen die TAA-Co auf. Diese lassen sich mit aliphatischen oder aromatischen Basen wie Butylamin, Äthanolamin oder Pyridin umsetzen, wobei letztere die 5. und 6. Koordinationsstelle je Co-Zentralmetallatom belegen und damit die TAA-Co von der quadratisch-planaren in eine oktaedrische Anordnung überführen. Dies konnte im sichtbaren Bereich der Elektronenanregungsspektren infolge einer bathochromen Verschiebung der jeweils längstwelligen Absorptionen um 60 - 80 nm beobachtet werden.

Die TAA, TAA-Mt und ihre Vorstufen wurden mit Hilfe der Infrarot-, Elektronenanregungs- und Massenspektroskopie sowie mit Elementar- und teilweise mit Metallanalysen charakterisiert.

Da die polycyclischen TAA-Mt aufgrund ihrer großen Thermostabilitäten schlecht verbrennbar sind, wurden sie in konzentrierter Schwefelsäure demetalliert und die metallfreien Verbindungen elementaranalytisch untersucht.

Bis auf die linearannelierten bi- und polycyclischen TAA-Mt, die sich ihres zu geringen Dampfdruckes wegen einem Nachweis entziehen, konnten alle anderen Verbindungen massenspektroskopisch sehr gut identifiziert werden. Es wurden für die o-Arylenpropenale 3 und die metallfreien TAA analoge Fragmente gefunden, die sich für diese beiden Verbindungsklassen durchaus verallgemeinern lassen (Kap. 4.2.1. und 4.2.2.). Zusätzlich wurden bei den Verbindungen 3 neben der Keto- auch die Enol-Form nachgewiesen und damit entsprechende Beobachtungen in den IR-Spektren von 3 bestätigt. Bei den Metallchelaten 4 und den TAA-Mt konnten entweder die Molpeaks oder aber Bruchstücke nachgewiesen werden, deren relative Molmassen den TAA-Mt-Struktureinheiten aus den Bicyclen bzw. den polycyclischen Ketten entsprechen (s. exp. Teil, Tab. 17, 20 - 22).

elektromagnetisch-spektroskopisch ermittelten Absorptionen der TAA und der TAA-Mt gehen über 600 nm nicht hinaus. Damit absorbieren sie kürzerwellig als z.B. monomeres Cu-Phthalocyanin. Dieser Sachverhalt sowie eine Diskussion ihrer elektronischen Resonanzstrukturen und auch die im Vergleich mit polymerem Cu-Phthalocyanin schlechteren Leitfähigkeitswerte der polycyclischen TAA-Mt lassen den Schluß zu, daß die TAA und ihre Metallkomplexe zur Ausbildung eines der Hückel-Regel entsprechenden aromatischen Zustandes auch unter Einbeziehung von Arenannelierungen nicht befähigt sind (Kap. 4.3.1.).

Die Infrarotspektren ($300 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) der Verbindungen 3 und 4 wurden mit denen der TAA und TAA-Mt gemeinsam interpretiert und die jeweils typischen Schwingungen der entsprechenden Molekülsegmente diskutiert (Kap. 4.1.). U. a. konnte neben einem relativen Vergleich der durch die Metall--Stickstoff-Schwingungen in den Komplexzentren verursachten Absorptionen festgestellt werden, daß alle TAA-Ni sowie einige TAA-Co eine koordinative Bindung an H_2O vornehmen. Analoge IR-Absorptionen bei den bi- und polycyclischen TAA und TAA-Mt im Vergleich zu den monocyclischen Verbindungen beweisen das Vorliegen der TAA-Struktureinheiten in den höhermolekularen Annulenen.

9.3. Eigenschaften der Tetraaza(14)annulen-Metallkomplexe

Die Thermostabilitäten der TAA-Mt wurden unter Stickstoff bis 800°C bestimmt. Die Komplexe erweisen sich insgesamt als sehr thermostabil, wobei dies in der Reihenfolge von den monocyclischen über die bi- zu den polycyclischen Komplexen zunimmt.

Hinsichtlich der Abhängigkeit der Thermostabilität vom Zentralmetallatom bei gleichem Chelator ergibt sich für die Monocyclen die Reihenfolge $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$ und für die Polycyclen $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$. Bei den Bicyclen sind die Verhältnisse nicht so eindeutig.

Bezüglich der Abhängigkeit der Thermostabilitäten von den TAA-Chelatoren bei gleichem Zentralmetallatom konnte für die Monocyclen vom Dibenzotetraaza(14)annulen (5a) ausgehend festgestellt werden, daß der Ersatz der annelierten Benzogruppen durch Pyridogruppen einerseits und methylsubstituierte Benzogruppen andererseits zu einer Zunahme der Thermostabilitäten führt. Bei den Bi- und Polycyclen wurden ebenfalls eindeutige Strukturabhängigkeiten gefunden. So sind die biphenylverknüpften bicyclischen (9) und die polycyclischen Verbindungen (10) stets thermostabiler als die entsprechenden linearannelierten Komplexe 9 und 10. Eine Umkehrung dieses Sachverhaltes wurde dann beobachtet, wenn es sich um die an den Annulerringen tetramethylsubstituierten polycyclischen "Template"-TAA-Cu 10e,j handelt.

TAA-Mt sind bei der Reduktion des Sauerstoffes in der Brennstoffzelle als aktivste organische Katalysatoren bekannt ⁸¹⁾. Daher wurde mit Erfolg versucht, die TAA-Mt als sauerstoffaktivierende Katalysatoren bei Oxidationsreaktionen an organischen Substraten einzusetzen (Kap. 6.). Als Modellreaktion diente die Oxidation von Äthylbenzol zu Acetophenon. Ein positives Ergebnis wurde ausschließlich bei den TAA-Cu und TAA-Co erhalten. Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von Pyridin eine wesentliche Voraussetzung zum Aktivierungsvermögen der Komplexe ist. Dabei müssen die molaren Mengenverhältnisse zwischen eingesetztem TAA-Chelat und Pyridin genau gleich sein. Die 5. Koordinationsstelle an den Zentralmetallatomen der quadratisch-planaren TAA-Mt wird durch Pyridin zu einem quadratisch-pyramidalen und die 6. Koordinationsstelle durch molekularen Sauerstoff unter Bildung des aktiven oktaedrischen Komplexes belegt.

Mit dem Ersatz der an den Monocyclen annelierten Benzo- gegen Pyridogruppen stieg die Aktivität ebenfalls, gemessen an den Acetophenon-Ausbeuten. Beim Übergang von den Mono- zu den linearannelierten Bicyclen nahm die Sauerstoffaktivität zu, aber zu den Polycyclen hin wieder ab. Hervorzuheben ist der linearannelierte Bicyclus 9g (s. Klapptafel), der Acetophenon-Ausbeuten bis zu 75 % innerhalb von 6 Stunden erbrachte. Die Ergebnisse bei mehrfachem Einsatz dieser Verbindung waren gut reproduzierbar. Deshalb wurden außer der

Bestimmung der Zeitabhängigkeit der Oxidationsreaktion auch deren Temperaturabhängigkeit gemessen und u. a. die experimentelle Aktivierungsenergie ermittelt (Kap. 6.3.2.).

Hinsichtlich der Eigenschaften der TAA-Mt als Halbleiter wurden die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Gleichstrom-dunkelleitfähigkeiten sowie die Strom-Spannungs-Charakteristika bestimmt (Kap. 7.).

Leitfähigkeitserhöhungen beim Übergang von den monocyclischen zu den bi- und polycyclischen TAA-Mt konnten nicht festgestellt werden, wie es von niedermolekularem zu polymerem Cu-Phthalocyanin der Fall ist. Eine Erklärung wurde bereits bei der Interpretation der Elektronenanregungsspektren gegeben (Kap. 4.3.1.), da keine verstärkte Delokalisation der π -Elektronen der annelierten Arengruppen in den zentralen Makrocyclus stattfindet. Ein weiterer Grund ist die ungenügende Kristallinität besonders der Polycyclen, da sie nur in Lösung darstellbar sind. Dies hat einen gestörten intermolekularen Ladungsträgertransport zur Folge (Kap. 4.2.1.).

Die dunkelleitfähigkeitswerte σ_{d} liegen für alle TAA-Mt zwischen 10^{-10} und 10^{-15} ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die thermischen Aktivierungsenergien E_a nehmen Werte zwischen 0,58 und 2,23 (eV) ein (s. Kap. 7.1.1., Tab. 15). Deutliche Dotierungseffekte mit o-Chloranil als Elektronenacceptor wurden lediglich bei den TAA-Ni gefunden. Die Dotierung mit geringen Mengen o-Chloranil führte zu einer Erniedrigung der thermischen Aktivierungsenergien E_a und Leitfähigkeitsverbesserungen von 2 - 6 Zehnerpotenzen.

Literaturverzeichnis

- 1) H. Hiller, P. Dimroth, H. Pfitzner, Liebigs Ann. Chem. 717 , 137 (1968).
- 2) P. Skrabal, "Annulenes and Related Compounds", International Review of Science, Org. Chemistry, Serie 1, 2, 267 (1973), Butterworth, London.
- 3) V. L. Goedken, Y. Park, S.-M. Peng, I.-A. M. Norris, J. Amer. Soc. 96 (25), 7693 (1974).
- 4) C. J. Hipp, D. H. Busch, Inorg. Chem. 12 , 894 (1973).
- 5) V. L. Goedken, S.-M. Peng, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1974 , 914.
- 6) V. L. Goedken, J. Molin-Case, Y. Whang, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973 , 357.
- 7) M. C. Rakowski, D. H. Busch, J. Amer. Chem. Soc. 97 , 2570 (1975).
- 8) D. E. C. Black, A. J. Hartsorn, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1972 , 100.
- 9) T. J. Truex, R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 94 , 4529 (1972).
- 10) E. Lorch, E. Breitmaier, Chem. Ztg. 99 , 87 (1975).
- 11) V. L. Goedken, S.-M. Peng, Y. Park, J. Amer. Chem. Soc. 96 , 284 (1974).
- 12) M. Wermeille, E. Sledziewska, K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 57 , 180 (1974).
- 13) N. Takvorjan, K. Farmery, V. Katovic, F. V. Lovecchio, E. N. Gore, L. B. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 96 , 731 (1974).
- 14) J. C. Debrowiak, F. V. Lovecchio, V. L. Goedken, H. Busch, J. Amer. Chem. Soc. 94 , 5502 (1972).
- 15) M. F. Bailey, I. E. Maxwell, J. Chem. Soc., Dalton 1972 , 938.

- 14) K. Hudeg, D. Lloyd, J. Chem. Soc. 1971 , Part C III, 1441.
- 15) J. C. Tang, G. N. Weinstein, R. H. Holm, J. Amer. Chem. Soc. 95 , 613 (1973).
- 16) J. C. Tang, S. Koca, G. N. Weinstein, R. W. Lane, R. H. Holm, Inorg. Chem. 12 , 2589 (1973).
- 17) C. L. Honeybourne, Tetrahedron 29 , 1549 (1973).
- 18) C. L. Honeybourne, P. Burchill, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 10 , 113 (1974).
- 19) V. L. Goedken, S.-M. Peng, J. Amer. Chem. Soc. 95 , 5773 (1973).
- 20) V. L. Goedken, S.-M. Peng, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1973 , 62.
- 21) E.-H. Jäger, S. Inorg. allg. Chem. 364 , 177 (1969).
- 22) F. A. L'Eplattenier, A. Pugin, Helv. Chim. Acta 58 , 311 (1975).
- 23) S. Koch, R. Holm, R. B. Frankel, J. Amer. Chem. Soc. 97 , 6717 (1975).
- 24) F. H. Moser, A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publ. Corp. , N. Y. (1973).
- 25) D. Wöhrle, "Polymere aus Nitrilen", Adv. in Polym. Sci. 10 , 35 (1972).
- 26) D. Wöhrle, G. Kossmehl, G. Manecke, Makromol. Chem. 154 , 111 (1972).
- 27) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 102 , 1 (1967).
- 28) D. Wöhrle, Makromol. Chem. 160 , 99 (1972).
- 29) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 116 , 36 (1968).
- 30) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 120 , 176 (1968).
- 31) G. Manecke, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 120 , 192 (1968).

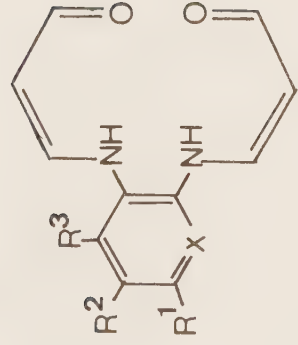
- 34) H.-W. Rothkopf, Diplom-Arbeit (1972) im FB Chemie, Freie Universität Berlin, WE 02.
- 35) R. Müller, Diplom-Arbeit (1972) im FB Chemie, Freie Universität Berlin, WE 02.
- 36) P. George, Chem. Rev. 75 , 86 (1975).
- 37) A. W. Johnson, Pure Appl. Chem. 28 , 195 (1971).
- 38) DOS 1569667, Badische Anilin & Soda-Fabrik AG (1967); Erf.: P. Dimroth, H. Hiller.
- 39) DOS 2206002, Badische Anilin & Soda-Fabrik AG (1972); Erf.: W. Habermann, H. Gutke, H. Hiller ; C. A. 79 , 121281 g (1973).
- 40) DOS 2214336, Badische Anilin & Soda-Fabrik AG (1973); Erf.: W. Dammert; C. A. 80 , 3565 a (1974).
- 41) F. Beck, J. Heiss, H. Hiller, R. Polster, "Elektro-katalyse durch Metallchelate an der Sauerstoffkathode", und H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, "N₄-Chelate in der Brennstoffzelle" in: "Katalyse an Phthalocyaninen", Symposium am 10. Mai 1972 in Hamburg, Hrsg. H. Kropf, F. Steinbach, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, 53 - 69, 71 - 89.
- 42) F. Kehrner, Chimia 28 , 173 (1974).
- 43) F. Beck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77 , 353 (1973).
- 44) H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, s. Lit. 41).
- 45) R. Müller, D. Wöhrle, Makromol. Chem. 176 , 2775 (1975).
- 46) R. Müller, D. Wöhrle, Makromol. Chem., im Druck.
- 47) R. Müller, D. Wöhrle, Makromol. Chem., in Vorbereitung.
- 48) R. Müller, D. Wöhrle, GDCh - Jahreshauptversammlung, 8.9.75 in Köln.
- 49) L. G. Krolik, B. D. Vitkins, Zh. Vses. Khim. Ova 11 , 59 (1966).

- 50) L. Y. Martin, L. J. DeHayes, L. J. Zompa, H. Busch,
J. Amer. Chem. Soc. 96 , 4046 (1974).
- 51) G. Henrici - Olivie, S. Olivie, Angew. Chem. 86 , 1
(1974).
- 52) J. M. Pratt, R. Whelan, J. Chem. Soc., Chem. Comm.
1971 , 449.
- 53) A. A. Andreev, L. T. Prahov, M. G. Stankova,
D. M. Shopov, Dokl. Bolg. Akad. Nauk. 1973 ,
26 (12) , 1637.
- 54) H. M. Faigenbaum, S. E. Wiberley, Chem. Rev. 63 ,
269 (1963).
- 55) C. J. Weschler, D. L. Anderson, F. Basolo, J. Amer.
Chem. Soc. 97 , 6707 (1975).
- 56) B. Jezowska - Trzebiatowska, Pure Appl. Chem. 38 ,
367 (1974).
- 57) F. Steinbach, K. Hiltner, s. Lit. 41).
- 58) J. Arient, J. Marhan, Collect. Czech. Commun. 25 ,
124 (1960).
- 59) F. Wille, L. Saffer, Liebigs Ann. Chem. 568 , 34
(1950).
- 60) N. S. Viradar, S. K. Patil, V. H. Kulkarni, J. Inorg.
Nucl. Chem. 37 , 1901 (1975).
- 61) M. N. Patel, R. P. Patel, C. B. Patel, J. Inorg. Nucl.
Chem. 36 , 3868 (1974).
- 62) M. Hartel, G. Kossmehl, G. Manecke, W. Wille,
D. Wöhrle, D. Zerpner, Makromol. Chem. 29/30 ,
307 (1973).
- 63) E. Fieken, R. P. Linstead, J. Chem. Soc. 1952 , 4846.
- 64) L. G. Cherkashina, Y. L. Frankevich, I. V. Yeremia,
Vysokomol. Soed. 6 , 860 (1964).
- 65) H. Meier, "Dark- and Photoconductivity of organic
Solids", Monographs in Modern Chemistry 2 , Verlag
Chemie (1974).

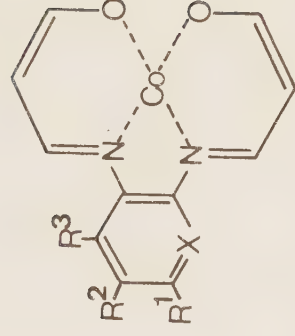
- 66) V. V. Korshak, S. V. Vinogradova, S. A. Siling,
L. A. Fedorov, Dokl. Chem. 195 , 1113 (1970).
- 67) D. J. Packham, Br. Polym. J. 2 , 280 (1970).
- 68) J. K. Stille, E. L. Mainen, Macromolekules 1 , 36
(1968).
- 69) F. E. Arnold, J. Polym. Sci. 8 , Part A - 1 , 2079
(1970).
- 70) V. V. Koshak, S. V. Vinogradova, Russ. Chem. Rev.
37 , 885 (1968).
- 71) M. Okada, C. S. Marvel, J. Polym. Sci. 6 , Part A - 1,
1774 (1968).
- 72) R. Wolf, M. Okada, C. S. Marvel, J. Polym. Sci. 6 ,
Part A - 1, 1503 (1968).
- 73) J. K. Stille, M. E. Freeburger, J. Polym. Sci. 6 ,
Part A - 1, 161 (1968).
- 74) R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, J. Polym.
Sci. 6 , Part A - 1, 1777 (1968).
- 75) R. H. Still, C. J. Keattch, J. Appl. Polym. Sci. 10 ,
193 (1966).
- 76) G. F. D'Alelio, R. K. Schoenig, J. Macromol. Sci.,
Rev. Makromol. Chem. C2/C3 , 105 (1968/1969).
- 77) U.S. Patent 3,073,867 , Mobil Oil Company Inc.,
New York (1963); Erf.: R. D. Offenbauer et al. .
- 78) H. Hock, H. Kropf, J. prakt. Chem. 9 , 4. Reihe, 173
(1959).
- 79) K. J. Laidler, "Reaktionskinetik I, homogene Gas-
reaktionen", Hochschultaschenbücher-Verlag (1970).
- 80) F. A. Cotton, G. Wilkinson, "Anorganische Chemie",
Verlag Chemie, 800 ff (1967).
- 81) H. Jahnke, M. Schönborn, G. Zimmermann, Fortschr.
chem. Forsch. 61 , 133 (1975).

- 32) H. A. Staab, "Einführung in die theoretische organische Chemie", vierte Auflage, Verlag Chemie (1966).
- 33) L. J. Fetters, J. J. Coe, Jorg. Chem. 14, 1289 (1975).
- 34) M. Kaneko, G. Manecke, Makromol. Chem. 175, 2795, 2811, 3401 (1974).

Ich möchte mich bei allen Mitarbeitern des Institutes für Organische Chemie für ihre Hilfsbereitschaft bei der Aufnahme von Spektren und der Ermittlung analytischer Daten bedanken. Mein Dank gilt insbesondere den Herren Dr. G. Holzmann, Dr. W. Lamer und Dipl.-Chem. B. Wahl.

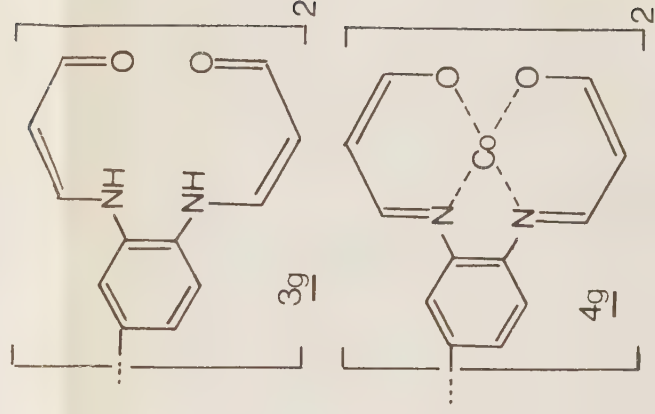


3

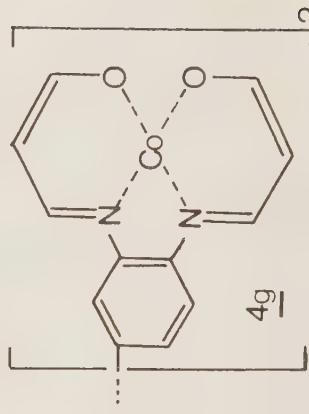


4

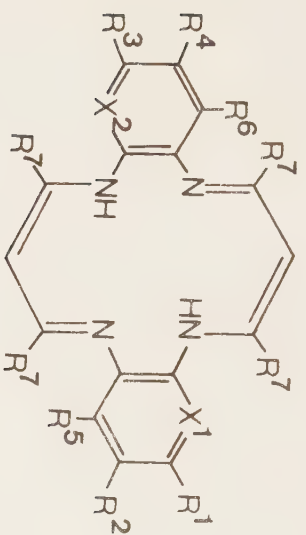
<u>3,4a</u>	<u>R¹</u>	<u>R²</u>	<u>R³</u>	<u>X</u>
<u>3,4b</u>	H	H	H	CH
<u>3,4c</u>	CH ₃	H	H	CH
<u>3,4d</u>	CH ₃	CH ₃	H	CH
<u>3,4e</u>	H	H	H	N
<u>3,4f</u>	H	H	H	CH
<u>3,4g</u>	H	H	H	CH
<u>3,4h</u>	H	H	H	CH
<u>3,4i</u>	H	H	H	CH
<u>3,4j</u>	H	H	H	CH
<u>3,4k</u>	H	H	H	CH
<u>3,4l</u>	H	H	H	CH
<u>3,4m</u>	H	H	H	CH
<u>3,4n</u>	H	H	H	CH
<u>3,4o</u>	H	H	H	CH
<u>3,4p</u>	H	H	H	CH
<u>3,4q</u>	H	H	H	CH
<u>3,4r</u>	H	H	H	CH
<u>3,4s</u>	H	H	H	CH
<u>3,4t</u>	H	H	H	CH
<u>3,4u</u>	H	H	H	CH
<u>3,4v</u>	H	H	H	CH
<u>3,4w</u>	H	H	H	CH
<u>3,4x</u>	H	H	H	CH
<u>3,4y</u>	H	H	H	CH
<u>3,4z</u>	H	H	H	CH



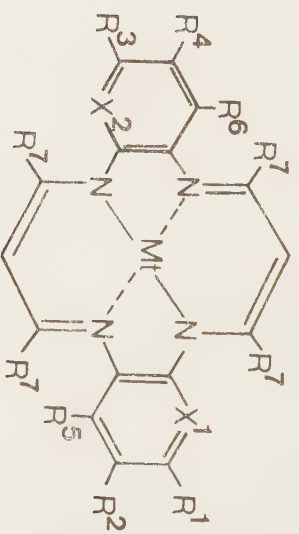
3g



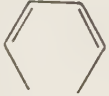
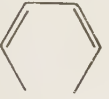
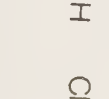
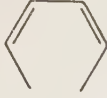
4g

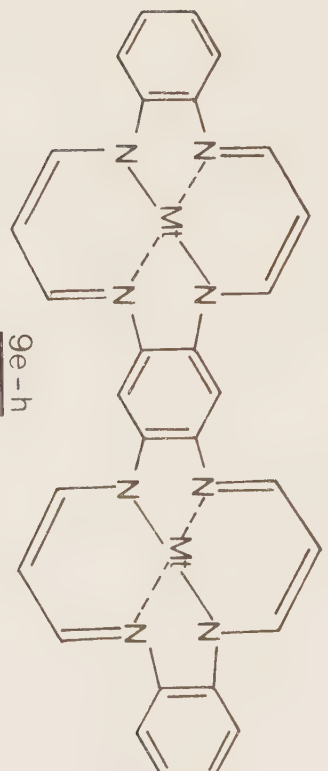
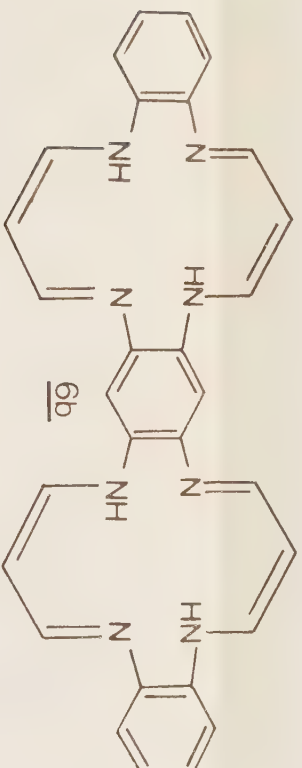
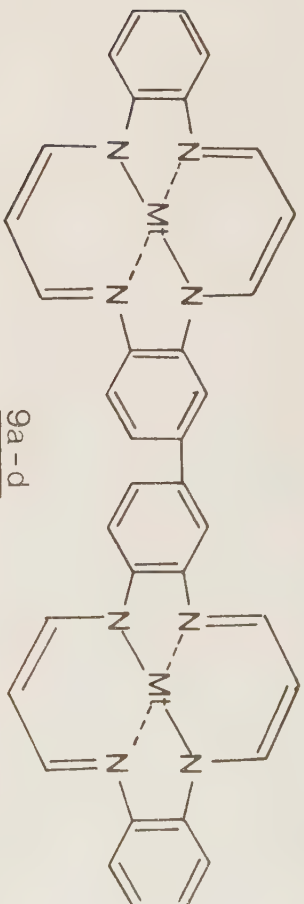
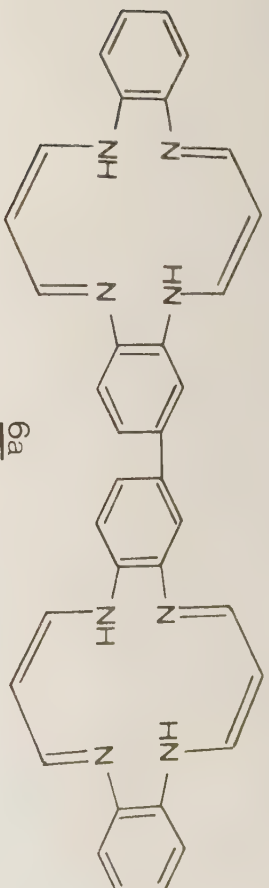


5a-i



8a-W

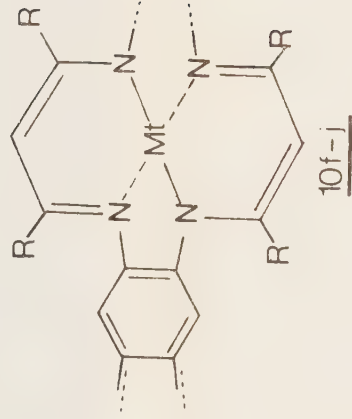
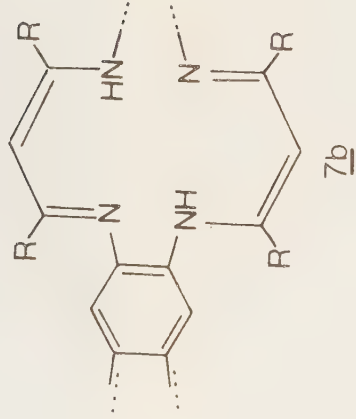
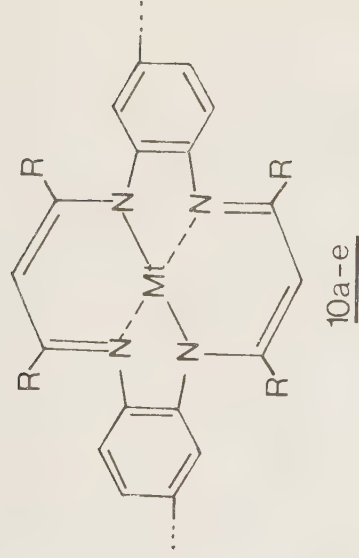
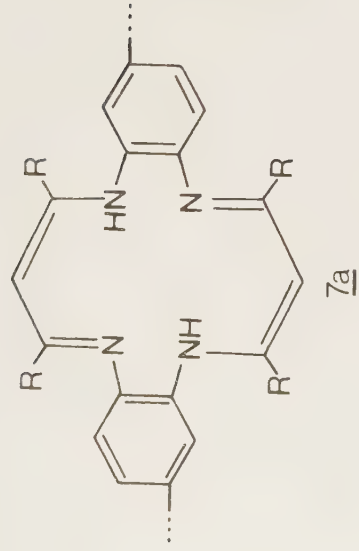
	R ¹	R ²	R ⁵	R ³	R ⁴	R ⁶	R ⁷	X ¹	X ²	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
5a	H	H	H	H	H	H	H	CH	CH	<u>8a</u>	<u>8b</u>	<u>8c</u>	<u>8d</u>
5b	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CH	CH	<u>8e</u>			
5c	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	CH	CH	<u>8f</u>			
5d	CH ₃	H	H	H	CH ₃	H	H	CH	CH	<u>8g</u>			
5e	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	H	CH	CH	<u>8h</u>	<u>8i</u>		<u>8k</u>
5f	H	H	H	H	H	H	H	N	CH	<u>8m</u>			
5g	H	H	H	H	H	H	H	N	N	<u>8o</u>		<u>8p</u>	
5h		H			H	H	H	CH	CH				
5i	H		H		H	H	H	CH	CH	<u>8q</u>	<u>8r</u>	<u>8s</u>	
	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CH	CH	<u>8l</u>	<u>8v</u>		
	NO ₂	H	H	NO ₂	H	H	CH ₃	CH	CH		<u>8t</u>		
	CO ₂ H	H	H	CO ₂ H	H	H	CH ₃	CH	CH		<u>8u</u>		
	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH	CH		<u>8w</u>		



Chela-
tor Cu^{2+} Ni^{2+} Co^{2+} Fe^{2+}

6a 9a 9b 9c 9d

6b 9e 9f 9g 9h



Chela- tor	R	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
<u>7a</u>	H	<u>10a</u>	<u>10b</u>	<u>10c</u>	<u>10d</u>
	CH ₃	<u>10e</u>			
<u>7b</u>	H	<u>10f</u>	<u>10g</u>	<u>10h</u>	<u>10i</u>
	CH ₃	<u>10j</u>			

Lebenslauf

Am 16. Mai 1946 wurde ich, Reinhardt Müller, in Murnau/Obb. geboren.

1952 erfolgte in Ingolstadt/Obb. die Einschulung in die Paul-Gerhardt-Schule. Ein mehrfacher Wechsel des Wohnsitzes zog die folgenden Umschulungen nach sich:

1955 - 1957: Linné-Schule in Frankfurt/Main

1957 - 1958: Volksschule in Neunkirchen/Saar

1958 - 1959: Franz-Marc-Schule in Berlin.

In der letztgenannten Grundschule schloß ich mit der sechsten Klasse meine Grundschulzeit ab und besuchte von da an die Gabriele-von-Bülow-Schule, ein neusprachliches Gymnasium, und legte dort im März 1960 die Reifeprüfung ab.

Im SS 1966 wurde ich an der Technischen Universität Berlin mit dem Hauptfach Chemie immatrikuliert und wechselte zum WS 1966/67 zur Freien Universität Berlin unter Beibehaltung des genannten Hauptfaches über.

Im WS 1968/69 legte ich die Diplomvorprüfung und im WS 1970/71 die mündliche Diplomhauptprüfung ab. Anschließend begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Koßmehl und Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle meine Diplomarbeit "Synthesen und Untersuchungen von monocyclischen und polymeren Phthalocyaninanaloga sowie deren Ausgangsprodukten aus der Pyrazin- und Chinoxalinreihe", die ich im März 1972 beendete.

Seit dem Sommersemester 1972 habe ich mich mit der Thematik der vorliegenden Arbeit beschäftigt, deren wissenschaftliche Betreuung durch Herrn Prof. Dr. D. Wöhrle erfolgte.

Vom SS 1971 bis Ende WS 1972/73 hatte ich eine Tutorenstelle inne, seit April 1973 bin ich als wissenschaftlicher Assistent tätig.

Meine Interessen während des Studiums galten neben der Chemie der Mineralogie und der Betriebswirtschaftslehre.

